

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Químicas.



TESIS DOCTORAL

**El fosfato de aluminio como catalizador de reacciones de
craqueo**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

José María Marinas Rubio

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

Serie A - n.º 141

SECCION DE QUIMICAS

BIBLIOTECA UCM



5303530023

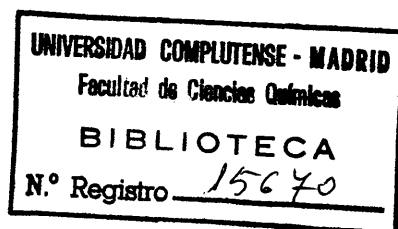
**EL FOSFATO DE ALUMINIO COMO
CATALIZADOR DE REACCIONES
DE CRAQUEO**

X-53-044174-7

TESIS DOCTORAL

por

JOSE MARIA MARINAS RUBIO



**Publicaciones de la Facultad de Ciencias
MADRID 1971**

Depósito Legal: M. 14.605 - 1971
Impreso por el Servicio de Publicaciones de la Facultad de Ciencias
Universidad Complutense de Madrid

Deseo expresar mi más profundo agradecimiento al Prof. Dr. D. Angel Alberola Figueroa por su constante colaboración en la dirección de este trabajo.

Agradezco asimismo a los Profs. Drs. D. Manuel Lora-Tamayo y D. Rafael Pérez A.-Ossorio, su ayuda prestada como Directores del Departamento de Química Orgánica, en cuyos laboratorios se ha llevado a cabo la parte experimental de esta memoria.

I N D I C E

INTRODUCCION GENERAL

Craqueo catalítico	7
Plan de trabajo	15

I.- SINTESIS DE NOMENCLATURA DE CATALIZADORES	19
--	-----------

II.- MEDIDAS DE SUPERFICIE Y DENSIDAD	27
--	-----------

II A.- Fundamentos y antecedentes	29
--	-----------

1. Superficie específica de sólidos	29
2. Determinación de superficies por adsorción de gases	31
3. Aplicación de la ecuación de B.E.T. al análisis superficial de catalizadores	37
4. Modificación de la teoría B.E.T.	39

II B.- Metodología experimental	42
--	-----------

1. Consideraciones generales y dispositivo de medida	42
2. Calibrado del aparato	44
3. Determinación de superficies específicas	51

II C.- Determinación del volumen total de poros	78
--	-----------

1. Densidad aparente	78
2. Densidad real	80
3. Volumen de poros del catalizador	83

II D.- Relación entre el método de síntesis de los catalizadores y su naturaleza.	85
--	-----------

III.- NATURALEZA, TAMAÑO Y DISTRIBUCION DE POROS	87
III A.- <i>Introducción</i>	89
III B.- <i>Metodología experimental</i>	114
1. Aparato de adsorción-desorción	114
2. Técnica operatoria	115
III C.- <i>Cálculo del tamaño y distribución de poros</i>	131
III D.- <i>Cálculo de magnitudes propias para la de-</i> <i>terminación de los sistemas porosos carac-</i> <i>terísticos de los fosfatos de aluminio.</i>	182
IV.- ACIDEZ SUPERFICIAL	221
IV A.- <i>Introducción</i>	223
IV B.- <i>Metodología experimental</i>	227
1. Valoración con álcalis en medio acuoso	227
2. Valoración de la acidez total por el mé-	
todo de Johnson	229
3. Valoración del número de centros ácidos	
por el procedimiento de Benesi	230
4. Valoraciones conductimétricas	232
IV C.- <i>Resultados experimentales y discusión</i>	234
1. Determinación en solución acuosa	234
2. Valoraciones de acidez total por el Mé-	
todo de Johnson	237
3. Valoración del número de centros ácidos	
según Benesi	240
4. Valoraciones conductimétricas	243

V.- ACTIVIDAD CATALITICA	259
<i>V A.- Introducción</i>	261
1. Medida de actividad de los fosfatos	263
<i>V B.- Metodología experimental</i>	265
1. Operaciones de craqueo en macroescala	265
a) Dispositivo experimental	265
b) Método operatorio	273
2. Operaciones de craqueo en microescala	279
<i>V C.- Resultados experimentales y discusión</i>	283
VI.- APENDICE	285
VII.- CONCLUSIONES	325
VIII.- BIBLIOGRAFIA	339

INTRODUCCION GENERAL

Si se atiende a su etimología, el término "craqueo" (o cracking) significa la descomposición por vía térmica de compuestos de peso molecular elevado en productos de inferior magnitud, sin que ocurran transformaciones sustanciales en la estructura de los fragmentos originados en la rotura. No obstante, con referencia especial a los procesos de refinación de petróleo, craqueo es sinónimo de descomposición térmica de hidrocarburos superiores -por ejemplo, los que integran las fracciones de destilación conocidas como naftas, gas-oil, fuel-oil, etc.- con vistas a la producción de hidrocarburos ligeros -preferentemente con un contenido elevado de parafinas ramificadas e hidrocarburos alicíclicos y aromáticos- utilizables directamente como combustibles en los modernos motores de explosión.

Según las condiciones experimentales bajo las que se realiza, el craqueo puede ser térmico o catalítico; las diferencias entre las variables de operación aplicadas en ambos casos motivan la actuación de mecanismos totalmente diferentes y condicionan la composición de la mezcla final. En el *craqueo térmico* se utilizan temperaturas comprendidas entre los 500° y 900°C, se opera en fase gaseosa o líquida -en este caso se requieren presiones elevadas (25-100 atm.)- y no se emplean catalizadores de ningún tipo; este tipo de craqueo proporciona grandes cantidades de olefinas ligeras.

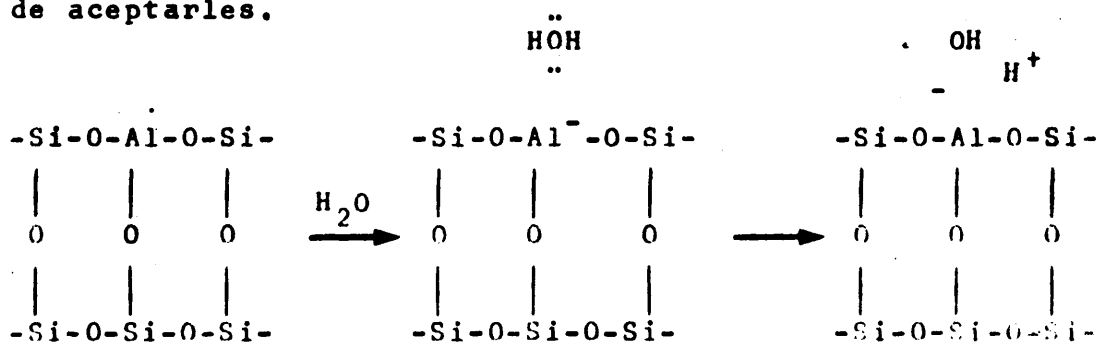
Los mecanismos por los que se verifica el craqueo térmico suponen en la mayor parte de los casos, la actuación de procesos radicálicos en los que son necesarias temperaturas elevadas para asegurar la fisión homolítica de los enlaces implicados.

El *craqueo catalítico* proporciona mayores conversiones en gasolinas antidetonantes ricas en aromáticos y en parafinas ramificadas; por otra parte se obtienen cantidades menores de olefinas ligeras que en el craqueo térmico. Con las

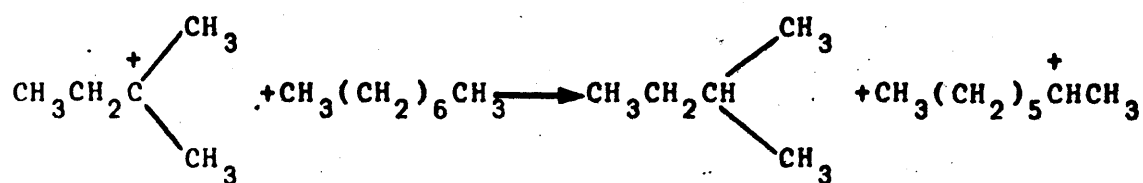
reacciones de fisión de enlaces propiamente dichas coexisten abundantemente las de isomerización, ciclación y deshidrogenación.

El craqueo catalítico se practica en fase gaseosa, a temperaturas del orden de 400-500°C y presiones que oscilan entre 0'5 y 5 atms. Se utilizan dos tipos de catalizadores: naturales y sintéticos; éstos vienen siendo objeto de mayor aplicación porque su composición es perfectamente controlable. Entre ellos los más utilizados son los de sílice-alúmina (\times SiO_2 - y Al_2O_3) con o sin adición de óxidos metálicos pesados. Entre los naturales se han ensayado desde la piedra pómez previamente acidulada, hasta un gran número de bentonitas y montmorillonitas de diferentes procedencias: los resultados a que conducen son menos satisfactorios que los obtenidos con los sintéticos.

Aunque el mecanismo de craqueo catalítico no ha sido totalmente esclarecido, la acción catalítica está basada en la presencia de átomos de aluminio con índice de coordinación 6 en la superficie del catalizador. Dichos átomos metálicos, electrónicamente deficientes, son capaces de coordinar moléculas de agua u otras bases de Lewis con liberación ulterior de protones si existe una base (reactivo nucleófilo) capaz de aceptarles.

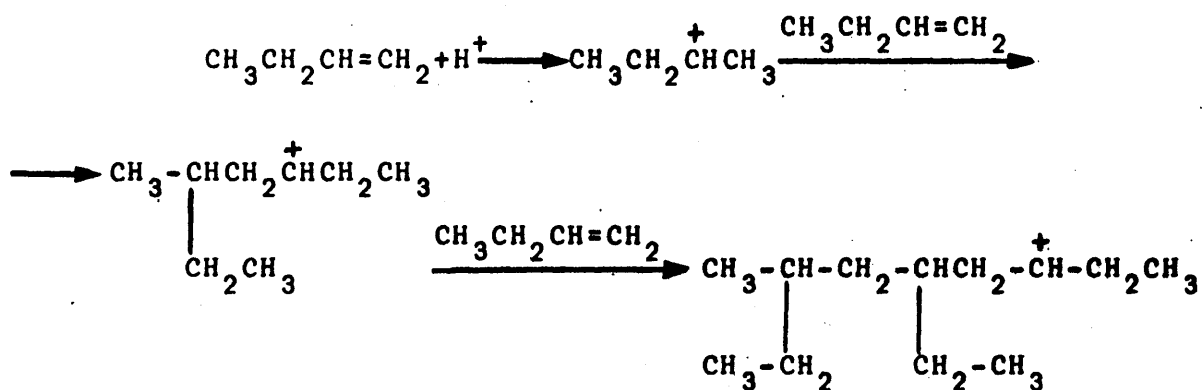


Para ilustrar el mecanismo del craqueo catalítico considera mos brevemente la serie de reacciones que tienen lugar en la pirólisis del n-octano en presencia de un catalizador de sílice-alúmina.

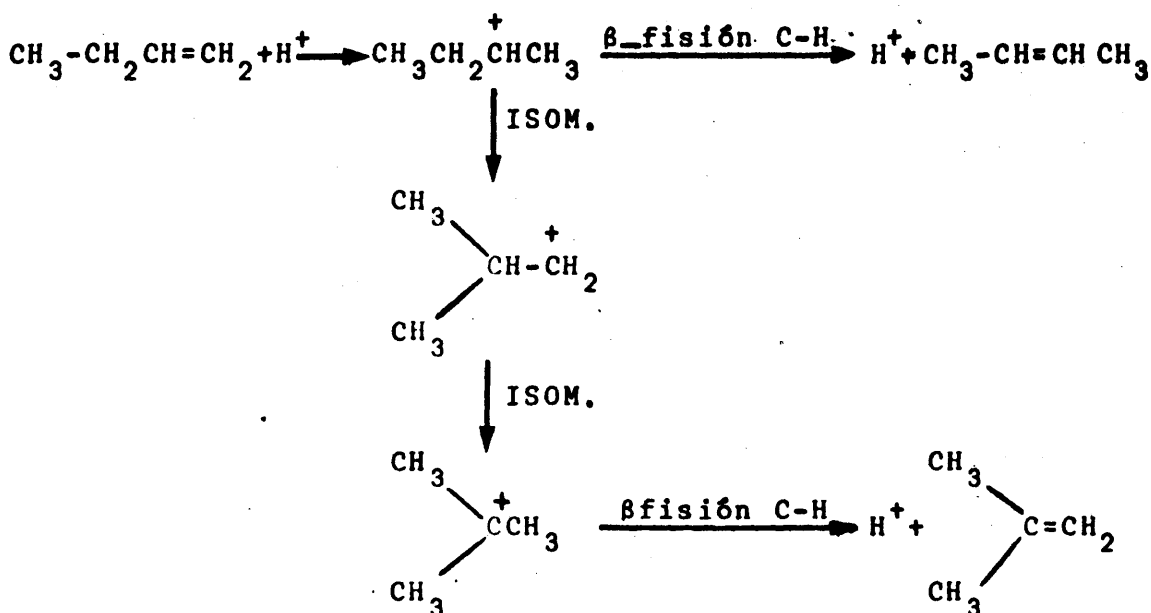


Las olefinas intermedias bien son fijadas por el catalizador para dar lugar a nuevos cationes carbonio, bien se isomerizan o polimerizan por fijación de iones positivos, conforme indican las secuencias de reacciones siguientes:

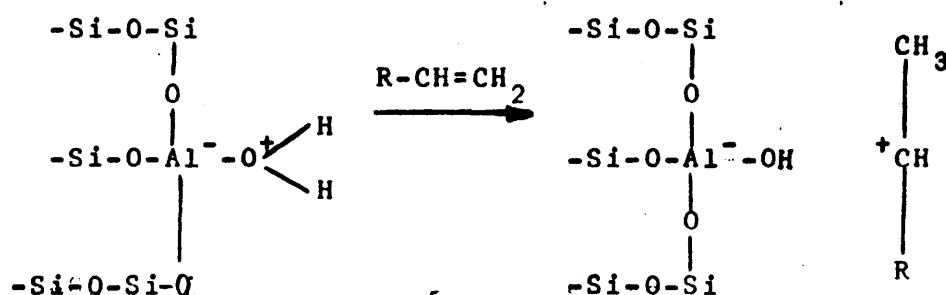
Polimerización:



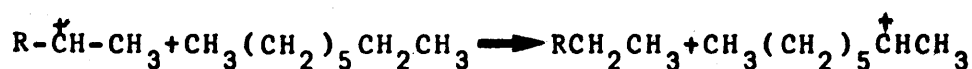
Isomerización:



La fase de iniciación consiste en la formación de pequeñas cantidades de olefina por craqueo térmico del alcano inicial; aquella origina cierto número de cationes carbonio al fijar sendos protones procedentes del catalizador (junto con la carga hidrocarbonada se introducen trazas de agua en el reactor).

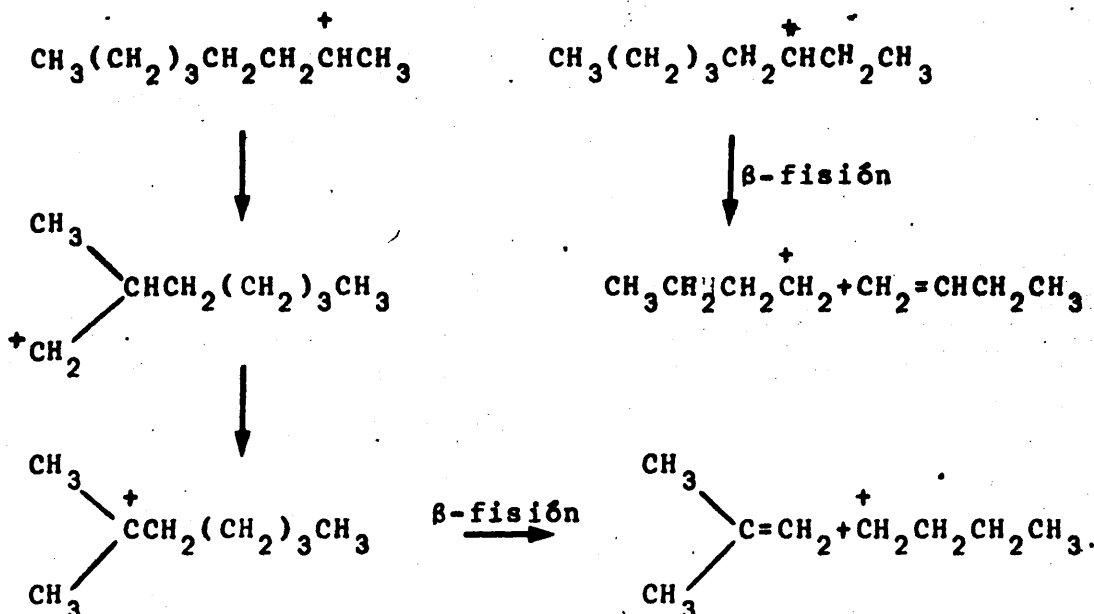


La reacción progresa por ataque al catión carbonio quimisorbido, de nuevas moléculas de n-octano que originan cationes carbonio en C_7 que se fragmentan posteriormente (β -fisión) o se isomerizan a otros más estables.



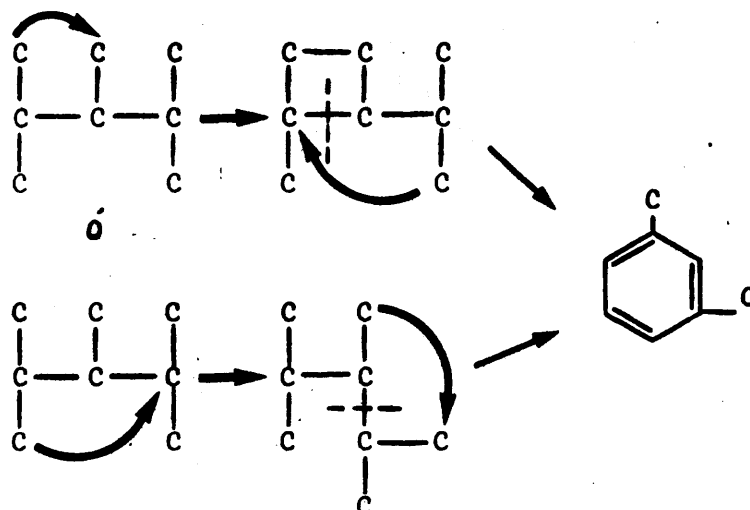
β -fisión

El catión carbonio originado -en este caso pent-1-ilo- puede reorganizarse para dar cationes más estables por transposición de grupos. En este sentido pueden actuar las siguientes isomerizaciones y equilibrios:



Los cationes carbono portadores pueden saturarse por reacción con la parafina inicial u otras intermedias, generando nuevos carbocationes en C-7; por ejemplo.

El mecanismo de formación de los compuestos aromáticos que resultan en el craqueo catalítico no está perfectamente establecido. Pines y col. (1) admiten la formación de xileno a partir de uno de los octanos isómeros (2,3,4-trimetilpentano) de acuerdo con el siguiente esquema:



En cuanto a la sensibilidad al craqueo catalítico de los distintos tipos de hidrocarburos, es fundamentalmente distinta de la observada en la simple pirólisis. El orden de estabilidad -prácticamente inverso de aquél- es el siguiente:

Parafinas > Metilaromáticos > Nafténicos > Alquil (no metil) aromáticos > Olefinas.

Los tipos de catalizadores de craqueo utilizados desde que, en 1912, Curwitsch (2) observó que determinados alquenos pueden polimerizarse en presencia de arcillas activadas y, posteriormente Herbst (3) y Kobayashi (4) evidenciaron la descomposición de hidrocarburos sobre Kieselghur y arcillas ácidas del Japón, respectivamente, son muy variados.

Con el proceso Houdry se inicia, en 1936, el desarrollo industrial del craqueo sobre compuestos del tipo de la

fluoridina, óxidos de aluminio, silicatos y piedra pómez. Estas sustancias, aunque poco utilizadas en la actualidad, conservan todavía cierto valor desde el punto de vista industrial.

• Los primeros catalizadores naturales de craqueo en cuya composición entra el silicio, son las bentonitas sometidas a tratamiento ácido y adicionadas de un oxidante enérgico (generalmente dióxido de manganeso) que permiten su rápida activación al eliminar el carbón depositado sobre su superficie.

Las bentonitas que más se utilizan actualmente son las que presentan gran proporción de montmorillonita, mineral de composición $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Estas bentonitas suelen llevar impurezas de óxidos metálicos -OCa, OMg, MnO_2 , FeO, Fe_2O_3 etc.- que, mediante sustituciones isomorfas, reemplazan parte del óxido aluminico en la estructura de la montmorillonita.

La utilización como catalizadores de craqueo de estas sustancias exige un tratamiento ácido previo que elimina parte de la alúmina y de las impurezas asociadas; la última operación preparatoria suele ser calcinación, a una temperatura próxima a la que han de ejercer su acción catalítica.

Los catalizadores naturales se utilizan de ordinario en los procesos en lecho fluidizado (Houdry y TCC, principalmente) en los que además de las bentonitas, pueden emplearse otros minerales a base de óxidos de alúmina y silicio, muchas bauxitas naturales, etc.

Los catalizadores de "craqueo" son, invariablemente ácidos de Lewis, del tipo de los empleados en la reacción de Friedel-Crafts. Su utilización se inicia en 1940, con los integrados por sílice-alúmina; desde este momento aparece una extensa gama de patentes sobre catalizadores de este tipo que se diferencian en su composición química o en los tratamientos posteriores a que se someten los compuestos: activación por acidez, extrusión, secado, calcinación, etc. con todo, los catalizadores comerciales suelen contener una proporción de 10-12 por ciento de alúmina, aunque con muy pequeñas cantidades

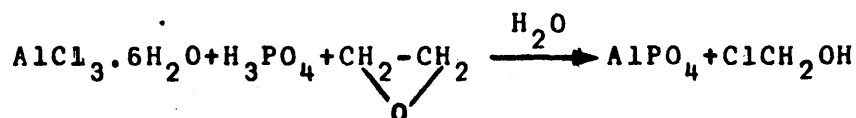
de éste compuesto, 0'1 por ciento o menos, resulta ya activo el material.

La preparación de estos compuestos reviste una notable sencillez: precipitación de los óxidos de aluminio y de silicio hidratados, por tratamiento ácido de las correspondientes sales solubles (silicatos sódico o potásico y sulfato aluminico); la acidez, la superficie específica y el sistema poroso del catalizador dependen muy estrechamente del modo como éste flocea. Por cuanto pueden regularse la concentración, el pH del medio y la forma de mezclar las soluciones, la obtención de catalizadores con características adecuadas a la operación no es un problema insoluble.

Actualmente, mediante dispersión uniforme de gotas de hidrosol en un fluido no miscible -generalmente un aceite- pueden obtenerse perlas de hidrogel de tamaño deseado, de modo semejante a como se realiza la polimerización en perla de ciertos monómeros en el campo de los plásticos.

Las últimas tendencias en el campo de los catalizadores de craqueo consisten en el ensayo de mezclas de óxidos metálicos o no metálicos, entre los que suelen encontrarse, el dióxido de silicio y el óxido aluminico, por ejemplo, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, etc.

Como aportación más reciente al problema de los catalizadores de craqueo, Kearby (5), en 1962, da cuenta de la síntesis y la actividad catalítica de unos nuevos *orto*fosfatos de aluminio Gelificados -"claro-transparentes", en denominación de este autor-, obtenidos por precipitación en presencia de óxido de etileno y humidificados con alcohol isopropílico antes de ser calcinados a 649°C:



Estos geles poseen mayores acidez titulable, superficie específica y estabilidad que los catalizadores de síli

ce-alúmina y, según su descubridor, pueden ser utilizados no sólo como catalizadores de craqueo sino también como soportes y adsorbentes.

Por cuanto la síntesis de estos compuestos presenta muchos puntos oscuros y, por otra parte, la superficie específica y la acidez total de un catalizador de craqueo son características que influyen en su actividad pero no de un modo decisivo -por ejemplo, la superficie total medida por fisisorción de nitrógeno puede no ser accesible a las moléculas de hidrocarburo, de magnitud molecular mayor, si la porosidad no es la adecuada-, dado el eventual interés de estas sustancias nos planteamos un extenso PLAN DE TRABAJO cuyo objetivo es el estudio amplio de los fosfatos de aluminio -no sólo los de tipo Kearby sino, en general, todas las sustancias que responden a esta composición, de procedencia y método de obtención variables entre muy amplios límites- y de su utilización como catalizadores y soportes en reacciones de hidrocarburos.

Las *etapas seguidas en nuestro estudio*, que cubren todas las variables cuyo conocimiento en un catalizador es esencial, son las siguientes:

- 1^a. Síntesis de fosfatos de aluminio, variando entre amplios límites tanto el reactivo como las condiciones de floculación.
- 2^a. Determinación de su superficie específica, densidades aparente y real, y volumen total de poros.
- 3^a. Determinación de la forma de los poros, tamaño y distribución de los mismos y, como aplicación y con objetivos más profundos, de las características de dichos poros, de los que se han establecido asimismo sus "constantes específicas".
- 4^a. Medida de la acidez superficial total del número de centros activos de diferente "fortaleza ácida".

- 5^a. Ensayos mecánicos, de envejecimiento y de envenenamiento, de gran interés en relación con las posibles aplicaciones técnicas de la gama de catalizadores es tudiados.
- 6^a. Cálculo de la actividad catalítica, mediante el craqueo de p-cimeno cuyos productos de descomposición -propileno y tolueno- son separables y analizables por métodos gas-cromatográficos.

Con independencia de los aspectos concretos de inves tigación que se enuncian en los puntos anteriores, los resul tados obtenidos se han generalizado a todos los fosfatos de aluminio con el objetivo de determinar las magnitudes características de sus sistemas porosos; en algunos compuestos se ha juzgado de interés estudiar las correlaciones tratamiento térmico/superficie específica.

Para mejor sistematizar la exposición de los resultados obtenidos, distinguimos en ésta memoria las siguientes parte, que corresponden a otras tantas unidades de estudio:

Parte I. SINTESIS Y NOMENCLATURA DE CATALIZADORES.

Parte II. MEDIDAS DE SUPERFICIE Y DENSIDAD.

Después de realizar un estudio bibliográfico de los fundamentos de estas determinaciones, se describe la técnica utilizada y se exponen y discuten los resultados obtenidos en relación con otros catalizadores de craqueo.

Parte III NATURALEZA, TAMAÑO Y DISTRIBUCION DE POROS.

A la exposición teórica de los elementos fundamen tales de estudio de sistemas porosos siguen los resultados obtenidos en la determinación de las isothermas de adsorción-desorción características

de los fosfatos de aluminio y, a partir de ellos, calcular las constantes enunciadas. La amplitud de la base de planteamiento permite determinar las características de cualquier sistema de este tipo.

Parte IV. ACIDEZ SUPERFICIAL.

El discutido problema de la acidez de catalizadores heterogéneos se aborda mediante técnicas acidimétricas en medios acuosos y no acuosos y valoraciones potenciométricas. Se determinan no sólo la acidez superficial total sino la fuerza relativa de los diferentes centros activos.

Parte V. ACTIVIDAD CATALITICA.

En este capítulo se establece la correlación final entre los valores de las distintas características de los catalizadores y su actividad en el craqueo de hidrocarburos. Subsidiariamente se estudian, asimismo, la sensibilidad de aquellos al envenenamiento y su capacidad de regeneración.

La exposición termina con unas **CONCLUSIONES**, en las que se resumen los resultados obtenidos y una selección de la **BIBLIOGRAFIA** utilizada.

I

SINTESIS Y NOMENCLATURA DE CATALIZADORES

Los distintos catalizadores preparados y descritos en este trabajo siguen un orden alfabético de letras: A, B, C, etc. Cuando algunas de ellas van seguidas de un número (A.1, C.3, etc.) éste indica variantes en el compuesto original, sean diferentes proporciones de carbono, tiempos de envejecimiento variable, etc. Las denominaciones anteriores pueden ir seguidas de los términos "envejecido" o "sin envejecer", de acuerdo con el tiempo transcurrido desde su obtención, hasta su empleo o ensayo.

CATALIZADOR A

Se obtiene por el método de Kearby (5) modificado en el sentido de utilizar el 65% de la cantidad teórica de óxido de etileno para establecer cómo influye éste -el producto más costoso- en las características superficiales del catalizador gelificado.

A una solución de 513g de cloruro de aluminio hexahidratado y 142c.c. de ácido ortofosfórico (85%) en 796c.c. de agua destilada, contenida en un matraz de dos litros sumergido en una mezcla agua-hielo, se agregan 320c.c. de óxido de etileno líquido, en porciones de unos 5c.c., en un intervalo de 1 hora, aproximadamente (la cantidad de óxido de etileno utilizada por Kearby es 500c.c.).

El producto de reacción, que presenta una coloración blanca opalescente, se deja reposar durante 24 horas, al cabo de las cuales no se obtiene el sólido transparente descrito. No obstante, al añadir un exceso de alcohol isopropílico precipita un compuesto blanco en forma de cristales transparentes. Se mantiene en reposo durante 24 horas, se filtra a la trompa, se lava tres veces con 400c.c. de alcohol isopropílico al 95% cada una y se deseca durante 24 horas en estufa a 110°C. El material seco se calcina a 650±5°C durante 3

horas en un horno de mufla. El rendimiento que se obtiene es prácticamente cuantitativo.

CATALIZADORES A.1, A.2 y A.5

Se obtienen de forma idéntica al catalizador A, pero calcinándoles en presencia de sustancias -generalmente papel de filtro- que les incorpora cantidades variables de carbón. Después de un tratamiento a $650^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ durante tres horas en el horno de mufla, presenta una coloración que va del marrón claro al negro-carbón.

La determinación del tanto por ciento de carbono en estos materiales se realiza por combustión de este elemento en corriente de oxígeno puro a temperaturas del orden de 500°C .

Los gases efluyentes se hacen pasar por un horno lleno de óxido de cobre mantenido a unos 500°C para asegurar su combustión total; a continuación se absorben en un lecho de cal sodada, previa desecación en el correspondiente tren de cloruro cálcico.

Del aumento en peso del absorbente se deduce la proporción de carbono contenido en los fosfatos de aluminio que resulta ser: A.1, 1'80%; A.2, 1'22% y A.3, 1%.

COMPUESTO B

Se obtiene en las mismas condiciones descritas por Kearby (5) 308g. de cloruro de aluminio hexahidratado, 478c.c. de agua destilada y 84'8c.c. de ácido fosfórico (del 85%) se agitan y enfrían a 0°C en mezcla hielo-agua. Se añaden 300c.c. de óxido de etileno, en pequeñas porciones de 3-5c.c. y en intervalo de 45 minutos -1hora. El producto de reacción, cuya viscosidad crece aparentemente de modo continuo, se abandona en reposo durante 24 horas, al cabo de las cuales la mezcla de reacción "cristaliza" realmente, floculando por

completo.

El compuesto arde parcialmente si se expone a la llama, debido acaso a los restos de óxido de etileno que conserva.

El gel obtenido se divide en tres fracciones: la primera de ellas, a la que designamos por catalizador B, se lava con alcohol isopropílico varias veces, se filtra a la trompa y se seca 24 horas en estufa, a 100-110°C; a continuación se calcina durante 3 horas a 650±5°C en horno de mufla.

Otra fracción denominada B-1, se seca directamente en estufa a la temperatura habitual sin tratamiento con isopropanol y calcinación última.

El que denominamos compuesto B-2 se macera con alcohol isopropílico al 95% durante 15 días, se filtra a la trompa y se somete al mismo tratamiento térmico que el compuesto B.

CATALIZADOR C

Nos referimos como catalizador C, al ortofosfato de aluminio comercial, calidad "puro"; con este producto se han llevado a cabo los mismos estudios de textura y de acidez que los realizados con los geles.

COMPUESTO D

En la síntesis de este catalizador se utilizan las mismas proporciones de cloruro de aluminio hexahidratado (308 g), ácido fosfórico del 85% (84'8c.c.) y agua (478c.c.) que en los A y B. Por cuanto la separación del gel en los ensayos anteriores puede deberse a la neutralización parcial de la solución ácida por la basicidad del óxido de etileno, se agrega con este fin -también en pequeñas porciones y en el intervalo de 1 hora- 369g (4'5moles) de dioxano, éter más básico que

aquél. La precipitación no tiene lugar de modo espontáneo ni tampoco induciéndola por adición de isopropanol; el catalizador D flocea cuando la solución anterior se concentra a baja temperatura.

COMPUESTO E

Se obtiene por un método análogo al utilizado con los catalizadores B pero con condiciones de calcinación más enérgicas (4 horas a 700°C).

CATALIZADOR F

Este gel de fosfato de aluminio se obtiene por precitación de la masa inicial con amoníaco diluido. Una mezcla de 257g. y de cloruro de aluminio hexahidrato, 398c.c. de agua destilada y 70'8c.c. de ácido fosfórico (85%) se agita enérgicamente y se enfría a 0°C; se agrega a continuación solución acuosa de amoníaco, en pequeñas porciones, con agitación más enérgica que en los casos precedentes para mantener un pH lo más homogéneo posible en el seno de la masa de reacción.

El conjunto comienza a precipitar a un pH de 4, aproximadamente; la adición del hidróxido amónico se prosigue hasta llegar a un pH de 7'9. El gel se abandona en reposo durante toda la noche, se lava con alcohol isopropílico, se seca en estufa y calcina a 650°C durante tres horas.

SERIE G

En un matraz de 2 litros de capacidad enfriado exteriormente, se agitan enérgicamente 307'8grs. de cloruro aluminico hexahidrato, 84'9c.c. de ácido ortofosfórico del 85% y 470c.c. de agua. A continuación se agregan 261g (4'5moles) de acetona pura en pequeñas porciones; terminada esta adición se añade solución de hidróxido potásico hasta que deja de aparecer el precipitado.

El pH final ha de ser tal que evite la separación de hidróxido aluminico.

El gel se filtra, se lava con alcohol isopropílico, se escurre a la trompa, se seca en estufa (36 horas a 90°C) y se calcina a 650°C durante tres horas.

Entre el catalizador perteneciente a la serie G se han estudiado distintas variantes. Aparte del G. 650 -obtenido del modo indicado-, se han ensayado el G.0 -secado en estufa a 90°C durante 5 días y no calcinado- y los G. 200, G. 300, etc. calcinados a 200°, 300°, etc. (3 horas), previa desecación durante 5 días a 90°C. Excepto el catalizador G. 650, de color blanco, los restantes presentan coloración oscura. El objeto de estas experiencias con geles en diferentes estados intermedios de calcinación ha tenido por objeto estudiar la influencia de la temperatura del tratamiento final en la superficie específica y en la acidez de los compuestos respectivos.

Con el objeto de investigar la preparación de geles de este tipo por precipitación con una sustancia menos costosa que el óxido de etileno, se ha ensayado asimismo la separación del gel con los siguientes compuestos orgánicos -o mezclas de ellos- en todos los cuales el fosfato de aluminio es completamente insoluble:

Clorhidrina etilénica, clorhidrina etilénica-acetato de etilo, alcoholes etílico, isopropílico, n-amílico e isoamílico, acetatos de metilo y de etilo, formiato de etilo, acetona, etilmetilcetona, formaldehído, ácidos fórmico y acético etilenglicol, dioxano, eugenol, isoeugenol, acetato de etilobenceno y acetato de etilo-benceno-alcohol isopropílico.

En ninguno de estos casos se obtiene precipitado al cabo de 24 horas de reposo de la mezcla.

II

MEDIDAS DE SUPERFICIE Y DENSIDAD

I N T R O D U C C I O N

II A. FUNDAMENTOS Y ANTECEDENTES

1. SUPERFICIE ESPECIFICA DE SOLIDOS.

El interés que posee la superficie específica de numerosos materiales -pigmentos, catalizadores heterogéneos, etc.- en orden a su aplicación técnica ha venido motivando un continuo desarrollo de muy variadas técnicas cuyo objetivo es la determinación exacta de la referida magnitud.

Cae fuera de los límites de esta exposición el descender al detalle de los numerosos métodos y procedimientos descritos en la bibliografía al respecto. No obstante, después de una breve panorámica de las referidas técnicas consideraremos muy en particular las que se basan en la fisisorción de gases, antecedente directo de nuestro trabajo.

Fruto de las investigaciones de Carman (6) y Dalla Valle (7) son las *técnicas permeamétricas* -iniciadas en 1938-, cuyo fundamento en la "resistencia" que una columna de partículas convenientemente dispuestas ofrece a un "Flujo fluido". La permeimetría es muy adecuada cuando no se requieren medidas de gran precisión por la rapidez con que éstas se realizan y la simplicidad de los aparatos necesarios.

Otros métodos también muy difundidos son los basados en la sorción en fase líquida. El término "sorción", introducido por Mc Bain (8), describe la unión de moléculas extrañas a una superficie sólida sin descender al análisis del tipo de unión (absorción, adsorción, quimisorción, etc) La acumulación de una especie molecular en la interfase entre un sólido y un líquido, es un fenómeno complejo. Las moléculas pueden unirse a la superficie del sólido por fuertes en

laces químicos, por fuerzas atractivas relativamente débiles o acumularse en la interfase como resultado de tensiones interfaciales. Nos encontramos así ante el fenómeno de la adsorción física, si los enlaces que se forman son de tipo secundario; o ante la quimisorción, si dichos enlaces son de los llamados "primarios". En la adsorción física (o como resultado de la tensión superficial) puede depositarse una película molecular sobre la superficie sólida; el número de moléculas en la película es función de la concentración de la solución hasta que la superficie o interfase alcanzan la saturación.

De acuerdo con la naturaleza de la superficie del material, del disolvente y de la unión entre moléculas, éstas pueden quedar ligadas a la superficie del sólido por fuerzas químicas, por atracciones moleculares, o ser una simple manifestación de que el sólido suministre una superficie interfacial en la que puede acumularse un salto capaz de disminuir la tensión entre fases.

Entre los métodos de "sorci^on en la fase líquida" de mayor interés para determinar áreas superficiales pueden citarse la sorción de ácidos grasos (9), el cambio de sorción de isótopos radiactivos (10), la sorción de tintes (11) y la sorción de otros materiales (12); aun sin descender a su análisis, cabe destacar el primero entre los más extensamente aplicados.

Como otros procedimientos utilizados asimismo en la determinación de superficies de sólidos, pueden señalarse el método absoluto de Harkins y Jura (13), los de "presi^on de succi^on" (14), calores de conductividad (15) y de adsorción (17), emanación (18), cristalización (19) y "poder cubriente" (20). No obstante la utilidad de éstas técnicas en casos muy específicos, su grado de aplicación a catalizadores heterog^éneos es muy inferior a los métodos basados en la adsorción de gases; a éstos, tanto por su interés intrínseco como por

su íntima relación con nuestras investigaciones, se dedica el apartado siguiente.

2. DETERMINACION DE SUPERFICIES POR ADSORCION DE GASES.

A causa del desequilibrio existente entre las fuerzas atómicas y moleculares, las superficies sólidas atraen y pueden adsorber gases, vapores o líquidos; la adsorción de gases por sólidos proporciona el método más satisfactorio para determinar la superficie total de estos adsorbentes.

Desde el punto de vista fundamental, las técnicas de adsorción de gases se basan en la determinación de la cantidad de gas necesaria para formar una monocapa sobre la superficie a medir. Si esta cantidad se expresa en número de moléculas, y si se conoce (o puede estimarse) el área ocupada por cada molécula, puede determinarse el área superficial del sólido.

Aunque ya en 1773 Scheele (21) había descrito la adsorción de gases por carbón, el fenómeno se sistematiza a partir de 1814, cuando de Saussure (22) determina la adsorción de numerosos gases sobre materiales porosos. Las primeras teorías para interpretar este hecho físicoquímico se enuncian hacia 1914: Eucken (23) y Polanyi (24) atribuyen el fenómeno a un gradiente intermolecular de potencial, en una concepción no exenta de grandes limitaciones.

En la actualidad es bien conocida que el fenómeno de la adsorción puede ser el resultado de un proceso físico o químico, según la naturaleza del sistema que se considere y la temperatura de trabajo. La *adsorción física* -llamada con frecuencia de van der Waals- supone una débil interacción entre sólido y gas; una de las características es la posibilidad de eliminar todo el gas adsorbido -desorción- a la misma temperatura a la que se produce la adsorción.

La adsorción química o *quimisorción* consiste en una

interacción más enérgica entre el gas y el sólido; las temperaturas requeridas para eliminar parcialmente el gas quimisorbido son elevadas. Como características diferenciales de ambos tipos de adsorción puede destacarse que si las cantidades de un gas adsorbido físicamente -a una presión determinada- varían de modo inverso a la temperatura, la proporción de gas quimisorbido disminuye con ésta; la utilización de temperaturas bajas para determinar áreas superficiales obedece a la razón apuntada.

El estudio experimental de la adsorción de numerosos gases sobre los más variados tipos de sólidos revela que las isotermas de adsorción -curvas obtenidas al representar el volumen de gas adsorbido frente a la presión relativa de gas^(*) a la que tiene lugar la adsorción- puede responder a cualquiera de los cinco tipos representados en la figura 1, entre los cuales, por la frecuencia con que aparecen, pueden destacarse los tres primeros.

La interpretación teórica a las curvas del tipo I la suministra la *teoría de Langmuir* (25), deducida por este autor con base en consideraciones de tipo cinético y justificada más tarde por Volmer (26) y por Fowler (27) desde puntos de vista termodinámico y estadístico, respectivamente.

Según la teoría de Langmuir, la adsorción es un hecho eminentemente químico y se realiza exclusivamente en la monocapa. Las colisiones de las moléculas de un gas con las de un sólido, aunque consideradas usualmente de tipo elástico, son casi siempre inelásticas; las moléculas del gas permanecen durante cierto tiempo en contacto con el sólido, terminado el cual retornan a la fase gaseosa: este tiempo de "retardo" es

(*) Se define como presión relativa (p/p_0) la relación entre la presión del gas y la presión del gas y la presión de saturación del mismo a la temperatura de trabajo.

el responsable del fenómeno de la adsorción.

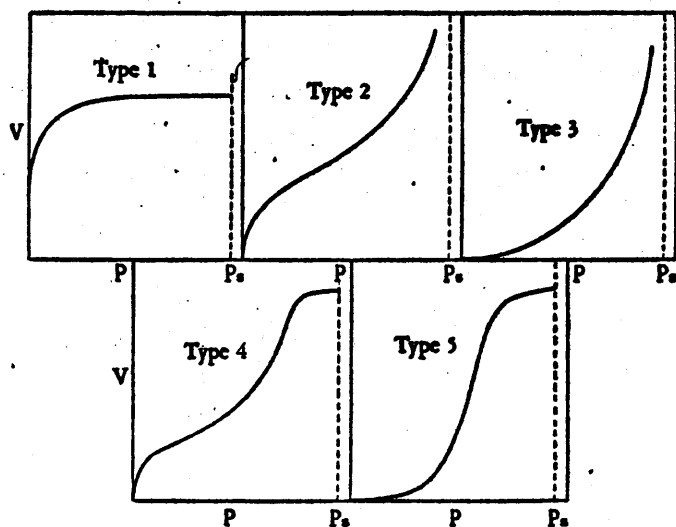


Figura 1

Los cinco tipos de isotermas de adsorción,
según Brunauer.

Relacionando las velocidades a las que las moléculas chocan con la superficie y las que la abandonan, LANGMUIR de duce la ecuación (II.1),

$$V = \frac{V_m b p}{1 + b p}$$

que puede escribirse en forma lineal como se indica en (II.2)
de modo que, al representar p/V frente a p , se obtiene una
recta.

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{Vmb} + \frac{p}{V_m} \quad (\text{II.2})$$

En ambas, V es el volumen de gas adsorbido a la presión p , V_m el volumen adsorbido cuando la superficie sólida está enteramente cubierta por una monocapa de gas y b es una constante. Tanto V_m como b pueden ser definidas y relacionadas con base en consideraciones físicas.

El tratamiento de Langmuir interpreta de modo satisfactorio la adsorción de gases a bajas presiones y temperaturas moderadamente altas; a temperaturas bajas y presiones próximas a la de saturación los datos experimentales no conuerdan, en general, con los deducidos de las ecuaciones anteriores. En estas condiciones es preciso admitir que las moléculas gaseosas adsorbidas pueden atraer otras de la misma naturaleza y producirse una adsorción en multicapa.

Con el objetivo de interpretar de modo satisfactorio todos los tipos de isothermas de adsorción conocidos, Brunauer Emmett y Teller (28) desarrollan en 1934 una teoría unificada de la adsorción física que, venciendo las limitaciones de la llamada "elección empírica del punto B" -punto de la isoterma de adsorción que marca el tránsito de la adsorción en monocapa a las multicapas- y mediante el tratamiento matemático de la adsorción en multicapa, supone un gran avance en la determinación de áreas superficiales de sólidos porosos.

La idea básica de ésta teoría consiste en admitir que las fuerzas activas en la condensación de vapores son las responsables de los enlaces en la adsorción multimolecular (en multicapa). Relacionando la velocidad de condensación de las moléculas de un gas sobre una película ya adsorbida, con la velocidad de evaporación de dicha película y considerando un número infinito de capas superpuestas -gene

realización de la teoría de Langmuir-, Brunauer, Emmett y Teller (28) obtienen la expresión siguiente:

$$V = \frac{V_m C p}{(p_o - p) [1 + (C - 1) p / p_o]} \dots\dots\dots (II.3)$$

En ella p_o es la presión de saturación del gas, C es una constante y p y V_m poseen la misma significación que en (II.1).

Si esta ecuación se representa según (II.4) y se representa gráficamente

$$\frac{p}{V(p_o - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{p}{p_o} \dots\dots\dots (II.4)$$

$p/V(p_o - p)$ frente a p/p_o se obtiene una recta en la que $1/V_m C$ es la ordenada en el origen y $(C - 1)/V_m C$ la pendiente.

Aunque la representación gráfica de los valores experimentales origine una línea recta, la validez de (II.4) está condicionada a que los valores de las constantes que en ella aparecen concuerden suficientemente con los obtenidos mediante consideraciones termodinámicas. En este sentido se ha podido determinar el valor de la constante C ,

$$C = \exp. \frac{E_1 - E_2}{RT} \dots\dots\dots (II.5)$$

en donde E_1 es el calor de la primera monocapa y E_2 el calor de licuación del gas adsorbido.

A presiones muy bajas -cuando $p \ll p_o$ - la ecuación (II.3) se convierte en,

$$V = \frac{V_m C \frac{p}{p_o}}{1 + C \frac{p}{p_o}} \dots\dots\dots (II.6)$$

que coincide con la expresión de Langmuir -(II,1)- si $b=c p_0$. A presiones mayores $-p$ del mismo orden que p_0 , V llega a alcanzar valores grandes y la curva isoterma muestra convexidad hacia presiones axiales.

Si la adsorción tiene lugar no en una superficie libre sino en un espacio limitado, por ejemplo, una grieta capilar, la saturación se alcanza cuando se ha adsorbido un número finito de capas. Si la adsorción ocurre en una hendidura capilar con paredes planas y el máximo número de capas que pueden ser adsorbidas es n y no infinitas, la ecuación (II.3) se transforma en

$$V = \frac{V_m C X}{1 - X} \left[\frac{1 - (n+1)X^n + nX^{n+1}}{1 + (C-1)X - CX^{n+1}} \right] \dots\dots (II.7)$$

Cuando $n=1$ la adsorción es monomolecular: (II.7) se reduce asimismo a la ecuación (II.1) de Langmuir y explica las isotermas de tipo I; por el contrario, si la adsorción ocurre en una superficie libre -los valores de n son muy grandes-, (II.7) se reduce a (II.3). Cuando los valores de n son finitos y mayores que la unidad la expresión anterior interpreta satisfactoriamente las isotermas de tipo II y III, dependiendo de los valores de la constante C . Si las fuerzas de atracción entre el adsorbente y el gas adsorbido son más intensas que las ejercidas entre las moléculas de éste $-E_1 > E_2$ - se obtiene la curva II; por el contrario, cuando $E_1 < E_2$ resultan isotermas del tipo III.

La ecuación (II.5) describe, salvo raras excepciones los tres primeros tipos de curvas isotermas, aunque no las dos restantes. Por consideraciones de efectos capilares próximas a la presión de saturación, BRUNAUER, DEMMING, DEMMING Y TELLER (29) obtienen una ecuación que amplía la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (28); aunque permite interpretar los cinco tipos principales de isotermas, su complejidad la

hace poco aplicable en investigación de superficies.

3. APLICACION DE LA ECUACION DE BRUNAUER, EMETT Y TELLER AL ANALISIS SUPERFICIAL DE CATALIZADORES.

El área superficial de un catalizador puede determinarse con facilidad si se conoce el volumen (V_m) de gas adsorbido en una película monomolecular.. Aunque, en principio, aquella habría de calcularse multiplicando el área de la proyección plana de la molécula de gas adsorbida por el número de éstas que integran la monocapa -hecha la suposición de que las moléculas en la superficie del sólido se hallan en un estado comparable al líquido-, Emmett y Brunauer (30), entre otros autores, han calculado un factor de conversión de V_m en área de la muestra (m^2/g), como figura en la expresión (II.8):

$$\text{Area } (m^2/g) = \frac{4.38 V_m}{\text{masa (grs)}} \quad \dots\dots (II.8)$$

En relación con el cálculo de V_m puede demostrarse matemáticamente que en una recta como la obtenida a partir de la expresión (II.4), V_m es el recíproco de la suma de la pendiente y la ordenada en el origen. En la práctica, el valor de éstas se obtiene gráficamente y el volumen de la capa monomolecular adsorbida se calcula a partir de las cifras así obtenidas (*).

El valor de la constante C que figura en las ecuaciones (II. 3) y (II. 4) es del orden de 100; por ésta causa, en primera aproximación, $(C-1)/C$ puede asimilarse a la unidad con lo cual se obtiene la expresión (II. 9):

(*) En el apartado II.C se detalla el procedimiento de cálculo completo en el ejemplo de análisis del catalizador A envejecido.

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{1}{V_m} \frac{p}{p_0} \quad \text{r..... (II. 9)}$$

de este modo, en el intervalo de presiones indicado, la pendiente de la recta es el recíproco de V_m ; ello comporta una simplificación notable en los cálculos. El error cometido en estos casos es, según Emmett (31), inferior al 5 por ciento.

Con independencia del grado de reproducibilidad de los resultados que proporciona el método y sus extensas posibilidades de aplicación (*), Brunauer (32) ha demostrado que el uso de la línea recta que expresa (II. 4) es, de ordinario el método más satisfactorio para determinar V_m . Si el método del "punto B" proporciona el volumen monomolecular en el caso de materiales con isoterma de los tipos III y V -poco abundantes-, precisa de muy numerosos puntos experimentales para que las determinaciones sean correctas; por el contrario, el empleo de la recta de adsorción según BET no sólo interpreta de modo satisfactorio todos los tipos de isoterma -sus resultados concuerdan con los obtenidos por otros métodos- sino que, por otra parte, exige menor número de determinaciones empíricas y, como ya se ha indicado en párrafos precedentes, puede bastar un solo punto si la presión relati-

(*) El método BET se ha aplicado con éxito a pigmentos -negro de humo, litopón, óxidos de titanio y de cinc, etc- materiales porosos y catalizadores -alúmina, silicatos de aluminio, geles de alúmina-, compuestos inorgánicos -sulfato de bario, yesos y anhidritas, carbonato cálcico, óxido manganeso- cementos, arcillas, coques, etc. De todas las sustancias analizadas únicamente son no medibles el carbón activo y la calcita deshidratada.

va es próxima a $p/p_o = C. 3 (*)$.

4. MODIFICACIONES DE LA TEORIA DE BRUNAUER, EMETT Y TELLER.

Aunque, como se ha indicado en párrafos precedentes, la teoría BET ha sido muy estudiada y se ha aplicado extensamente a la determinación de superficies específicas a la temperatura del nitrógeno líquido, la ecuación (II. 4) que la expresa sólo parece poseer un intervalo de validez restringido. En efecto, en la bibliografía sólo se encuentran descritas muy escasas experiencias en las que se aplican las presiones relativas no incluidas en el intervalo $0.05 < p/p_o < 0.35$

Por la razón apuntada se ha intentado extender el dominio de aplicación de la teoría de Brunauer, Emmett y Teller mediante consideraciones no previstas por dichos autores.

Así Huttig (33) supone que todas las capas adsorbidas poseen la misma energía de unión; esta hipótesis, trasladada a la original B.E.T. conduce a la expresión siguiente:

$$\frac{p}{V} \left(1 + \frac{p}{p_o}\right) = \frac{1}{V_m C} + \frac{p}{V_m} \dots (II. 10)$$

Cuando se representa ésta ecuación gráficamente $-p/V(1+p/p_o)$ VS. p se obtiene una línea recta hasta presiones relativas $p/p_o = 0.7$.

Es interesante destacar que la propia expresión (II. 10) ha sido obtenida por Barrery Fergusson (34) mediante con-

(*) No obstante las ventajas que se derivan de esta simplificación, en nuestros cálculos se ha utilizado el V_m obtenido a partir de la pendiente y de la ordenada en el origen.

sideraciones estadísticas.

Entre otras modificaciones propuestas, pueden señalarse las de Anderson (35), Cook (36), Pichelt (37), Krishnamunti (38), etc. Hill (39) y Schay (40) llegan a una expresión con un factor de corrección calculable a partir del calor medio de adsorción del gas con ciertas variantes en la adsorción en multicapa.

Como aportación estimable con un enfoque distinto de las anteriores, Harkins y Jura (41) desarrollan su método relativo (HJr) considerando que una película gaseosa condensada sobre una superficie sólida posee características análogas a un film condensado sobre una superficie líquida. Sobre estas bases, obtienen la ecuación (II. 11).

$$\ln \frac{P}{p_0} = B - \frac{A}{V^2} \dots\dots (II.11)$$

en la que B es una constante de integración y A viene definida por

$$A = \frac{10^{20} a S^2 M^2}{2RTN} \dots\dots\dots (II. 12)$$

(a es una constante, S el área superficial del sólido, M el volumen molecular del gas y N el número Avogadro).

Al representar $1/V^2$ frente a $\ln p/p_0$ se obtiene una recta cuya pendiente es A. Según la ecuación (II. 12). La relación entre la pendiente de la recta y el área superficial del sólido viene dada por la ecuación (II. 13), K es una constante característica de cada gas para una temperatura

$$S = K\sqrt{A} \dots\dots\dots (II. 13)$$

determinada, que se halla tabulada para diferentes gases cuando S se expresa en m^2/g y V en cm^3/g . Cuando existe más

de una fase condensada suelen obtenerse varios segmentos rec
tilíneos en lugar de una recta. Por cuanto una sola de las
pendientes puede ser la correcta, se acepta como tal la que
aparece a presiones menores (los valores de K tabulados son
para esta fase). Las posibles ambigüedades en la elección de
la constante K -para nitrógeno a 195.7°C , es 4.06- se obvian
comparando el área superficial obtenida por éste método con
la que se deriva de la aplicación de la teoría de Brunauer y
Teller.

II B. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

1. CONSIDERACIONES GENERALES Y DISPOSITIVO DE MEDIDA.

Las determinaciones de áreas superficiales se han realizado por adsorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido en el *aparato de adsorción* tipo BET^(*) que se representa en la figura 2 . Consta -como partes esenciales- de portamuestras (A) capaces de ser introducidos en un baño de nitrógeno líquido, buretas de cinco bulbos (B) para ajustar el volumen de gas, manómetros (C) con una rama normal y otra capilar separadas por un enrase (D), matraces de reserva de nitrógeno (E) -que se utiliza en las medidas- y de helio (F) para calibrar el aparato. Completan el dispositivo un sistema productor de vacío -entre 10^{-4} y 10^{-5} mm, originado por una bomba rotatoria y una difusora de mercurio-, medidor del mismo -del tipo Pirani-Pennig- y un termómetro de oxígeno de los llamados de Farkas y Melville. El nivel del mercurio en el manómetro y en las buretas de cinco bulbos puede ajustarse mediante presión o vacío que se hacen actuar por la parte inferior.

En las medidas se ha utilizado tanto nitrógeno puro comercial^(**) como purificado por paso a través de un lecho de

(*) Entre los 56 tipos de aparatos descritos por Joy (42), el construido y utilizado por nosotros permite el trabajo simultáneo con dos muestras y ha conducido a resultados especialmente satisfactorios.

(**) Emett, Bugge y Kerlogue (43) han llegado a la conclusión que el nitrógeno comercial es suficientemente puro para la obtención de isotermas de adsorción: pequeñas cantidades de oxígeno ejercen muy poca influencia a la temperatura de trabajo.

APARATOS PARA MEDIDAS DE ADSORCIÓN B.E.T.

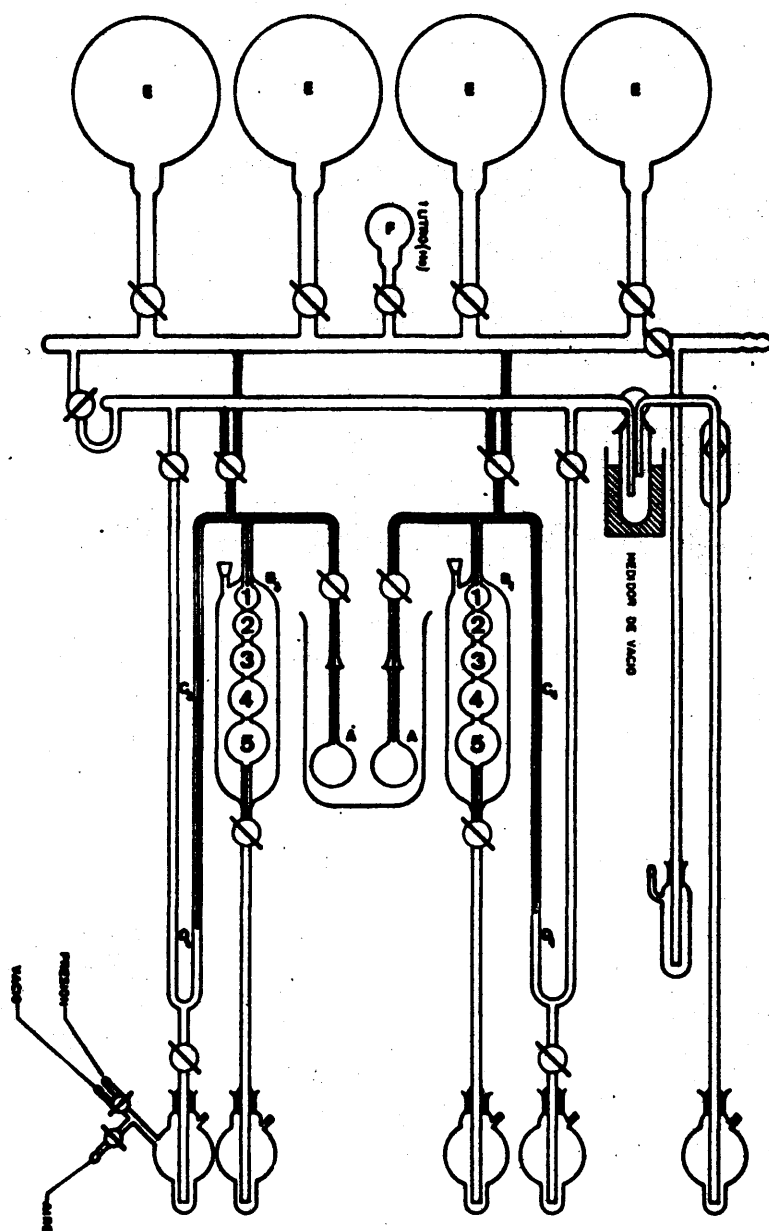


Figura 2

Aparato para medidas de adsorción
B.E.T.

cobre en polvo a 400°, para eliminar las trazas de oxígeno que posee todavía aquél.

La determinación del volumen del aparato y de los portamuestras se realiza utilizando helio comercial como se describe en el apartado 2.

La requerida *desgasificación de las muestras* a medir se ha realizado sometiéndolas a una presión de 10^{-4} - 10^{-5} mm. en períodos de 8-10 horas a la temperatura ambiente. Aunque algunos autores recomiendan la calefacción de la muestra durante la evacuación^(*) durante tiempos θ deducibles mediante la ecuación de Dalla Valle, Orr y Blocker (46) - θ es el tiempo en horas y t la temperatura en grados centígrados-,

$$\theta = 14.4 \times 10^4 t^{-1.77}$$

las condiciones utilizadas por nosotros han conducido a un grado de desgasificación muy satisfactorio.

2. CALIBRADO DEL APARATO.

b) Buretas de cinco bulbos; factores de los bulbos.

Las buretas de cinco bulbos (B, fig. 2 y fig. 3) van conectadas a los portamuestras mediante un tubo capilar de 2mm. de diámetro; por otra parte, con objeto de asegurar en ellas una temperatura constante durante las determinaciones, poseen una camisa con agua por la que se hace burbujear aire.

(*) Andreson y Emett (44) han demostrado que ciertos gases o vapores adsorbidos sobre carbón no se eliminan completamente aún a 900°C.; por otra parte, Ballar y Ross (45) observan que el estado superficial de algunos materiales, por ejemplo, sulfuro de molibdeno, condiciona los valores de su superficie específica.

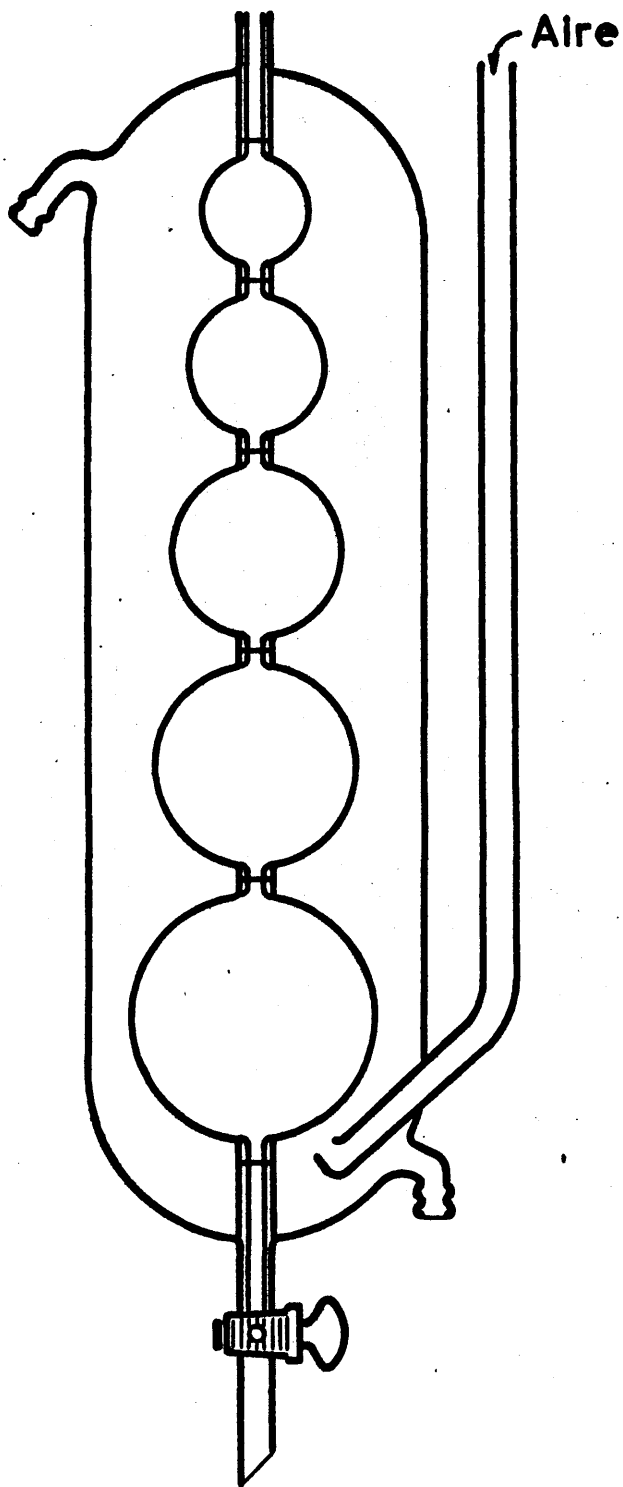


Figura 3

Bureta de cinco bulbos utilizada
en el aparato B.E.T.

Los cinco bulbos que integran la unidad se unen entre sí por tubos capilares provistos de una traza que permite determinar el volumen de cada bulbo por calibración con mercurio antes de soldar la bureta al aparato. Por cuanto los volúmenes han de reducirse a condiciones normales de presión y temperatura y, para temperaturas superiores a 0°C y presiones inferiores a la atmosférica, ha de emplearse la ecuación (II. 14), es ventajoso el empleo de un "factor de bulbo" definido

$$V_0 = V_1 \frac{273.2}{760} \frac{P_1}{T_1} \dots\dots (II. 14)$$

por

$$f = V_1 \frac{273.2}{760}$$

Como ejemplo del calibrado de una bureta; en la tabla I se exponen las determinaciones en este sentido realizadas con la B₁ de nuestro sistema BET (fig. 2).

Tabla I

Calibración de una bureta de cinco bulbos

(t=18°C, p₀=705,0mm., p_{Hg}=13,5514g/cc.)

Bulbo	Masa del mercurio en los bulbos.	Volumen (cm ³)	Volumen acumulado (cm ³)	Factor del bulbo (cm ³).
1	31.2364	2.3050	2.3050	0.8286
2	33.2061	2.4504	4.7550	1.7090
3	161.6300	10.0719	14.8270	5.330
4	319.1817	23.5538	38.381	13.798
5	736.6180	54.3576	92.739	33.339

b) volumen y factor capilar.

Como se advierte en la figura 2, la rama capilar de los manómetros se extiende desde el portamuestras hasta dos enrases de vidrio (D_1 y D_2) que tienen por objeto ajustar el nivel de mercurio antes de realizar las lecturas de presión. Estas se efectúan en la rama no capilar mediante una escala y un monius que permite apreciar hasta 0,1 mm; la expansión térmica del mercurio se corrige: 0,1 mm por cada 25 mm de altura de la columna.

La determinación del volumen capilar del aparato -el comprendido entre el primer enrase de la bureta y el portamuestras- y del factor correspondiente, exige introducir helio en el sistema -gas que no se absorbe- y calcular el volumen correspondiente a la presión y temperatura de trabajo mediante la ecuación de los gases ideales expresada en la forma (II. 15):

$$\frac{F_a \cdot p}{T} + \frac{0.3595 \cdot p \cdot V_c}{T} = \frac{F_b \cdot p'}{T} + \frac{0.3595 p' \cdot V_c}{T} \quad (\text{II. 15})$$

(F_a y F_b son los factores de los bulbos a y b , V_c el volumen capilar, T la temperatura de la bureta y 0.3595 el factor que corrige el volumen de gas a CN 273.2/760).

Como ejemplo de medida se detalla a continuación la realizada con una de las ramas de nuestro aparato.

Aplicando (A.E.3.1) a las tres determinaciones:

$$\frac{305.0 \times 0.3595 \times V_c}{298.9} = \frac{228.8 \times 0.8286}{298.9} + \frac{228.8 \times 0.3595 \times V_c}{298.9} \quad (1) \quad (2)$$

$$= \frac{180.8 \times 1.709}{298.9} + \frac{180.8 \times 0.3595 \times V_c}{298.9}$$

(3)

De las igualdades, se deduce:

$$(1)=(2)\dots V_c=6.93\text{cc.} \quad (1)=(3)\dots V_c=6.92\text{cc.}$$

$$(2)=(3)\dots V_c=6.91\text{cc.}$$

Tabla II
Volumen capilar

Helio introducido	p (tor)	p _{corr} (tor)	t ^a sistema 1°C
Mercurio enrasado en A (fig. 3)	306.2	305.0	25.7
Mercurio enrasado en B.	229.7	228.8	25.7
Mercurio enrasado en C.	181.5	180.8	25.7

El valor medio de las condiciones de la experiencia es, por consiguiente, $V_c=6.92\text{cc.}$ De modo análogo a como se ha operado en el caso de los bulbos de la bureta, es ventajoso el cálculo del "factor capilar" (f_c) y la acumulación de factores totales (factor acumulado del bulbo + factor capilar, tabla III):

$$f_c = 6.92 \frac{273.2}{760} = 2.488$$

Tabla III
Factores totales del aparato

Nº del Bulbo	Factor del Bulbo Acumulado	Factor Capilar	Factor Total
1	0,8286	2,488	3,317
2	1,709	2,488	4,197
3	5,530	2,488	7,818
4	13, 798	2,488	16,286
5	33, 339	2,488	35,827

c) Factor de espacio muerto

Se define el *factor de espacio muerto* del aparato como el volumen gaseoso que, en condiciones normales de presión y temperatura, penetra en el espacio muerto -volumen del portamuestras desde la llave que lo une al sistema por cada milímetro de presión de gas.

La determinación se realiza midiendo la cantidad de helio -gas que no se adsorbe- que lo ocupa en condiciones normales de presión y temperatura; el valor del factor de espacio muerto debe confirmarse por varias lecturas diferentes. A título de ejemplo, en la tabla IV se recogen los datos de una serie de medidas para realizar a continuación los cálculos respectivos:

Cálculo del factor de espacio muerto con las medidas 1 y 2:

$$\text{Helio introducido en el sistema... } V = \frac{35.827 \times 112.9}{293.4} = 13.78 \text{cc.}$$

Helio remanente en la bureta de cinco bulbos y en el capilar

después de abierto el portamuestras... $V' = \frac{35.827 \times 103.8}{193.4} =$

$= 12.67 \text{ cc.}$

Helio que penetra en el portamuestras... $V - V' = 1.11 \text{ cc. a}$
103.8 mm. Hg.

Factor de espacio muerto (CN) $= 1.11 / 103.8 = 0.0107$

Verificación del factor (medidas 1 y 3):

Helio remanente... $V'' = \frac{16.286 \times 208.1}{293.4} = 11.5 \text{ cc.}$

Factor de espacio muerto (CN) $= \frac{13.78 - 11.55}{208.1} = 0.0107$

Tabla IV
Determinación del factor de espacio muerto

Medidas	Bulbos	p (mm Hg)	t ^a _{bureta} (°C)	t ^a _{ambiente} (°C)	p _{corr} (mm Hg)	p _o (mm Hg)
1	5 enrased en F (portamuestras cerrado)	113.4	20.1	20.1	112.9	701
2	5 enrased en F (Portamuestras abierto)	104.2	20.1	20.1	103.8	701
3	4 enrased en E (Portamuestras abierto)	208.9	20.1	20.1	208.1	701

3. DETERMINACION DE SUPERFICIES ESPECIFICAS

Las medidas conducentes a la determinación de la superficie específica exigen una evacuación previa del sistema como se ha indicado en el apartado II. B.1

Procedente de uno de los matraces de reserva de nitrógeno (E, fig. 2) se introduce en el aparato una cierta cantidad de este gas de modo que llene la rama capilar del tubo portamuestras, la bureta de cinco bulbos y el manómetro; el nivel de mercurio en la bureta debe enrasarse en la traza inferior (F) de la última bola (5). El volumen de nitrógeno admitido se calcula mediante la presión correspondiente (tabla V, medida 1) a la temperatura de experiencia. Se abre la llave que cierra el portamuestras y parte del nitrógeno es adsorbido por el catalizador; una nueva lectura manométrica nos permite conocer el nitrógeno remanente y, por diferencia, los moles adsorbidos a la presión de trabajo. Cada determinación de este tipo suministra un punto de la isoterma BET.

Como ejemplo de aplicación del método, en la tabla V se recogen los datos obtenidos en el caso del catalizador A -envejecido durante 22 meses- y se aplican al cálculo de su superficie específica de acuerdo con el procedimiento que asimismo se detalla.

En las condiciones de trabajo el nitrógeno no se comporta como un gas ideal y hace necesario introducir en los cálculos la corrección oportuna. Por cuanto la desviación a la temperatura del nitrógeno líquido varía con la presión cuando ésta es inferior a 760mm., es ventajoso utilizar con este fin una gráfica de corrección como la representada en la figura 4.

Tabla V

Adsorción de nitrógeno sobre el catalizador A, después de 22 meses de envejecimiento: valores de las variables a considerar en la determinación de su superficie específica.

Medida	Bulbo	p observ (mm Hg)	t _{bureta} (°C)	t _{ambiente} (°C)	p _{correg} (mm Hg)	p _o (*) (mm Hg)
1 ^(A)	5 enrased en F	123,6	20,1	20,1	123,1	701
2	5 enrased en F	53,1	20,1	20,1	52,9	701
3	4 enrased en E	92,4	20,1	20,1	92,0	701
4	3 enrased en D	137,5	20,1	20,1	137,0	701
5	2 enrased en C	172,9	20,1	20,1	172,2	701
6	1 enrased en B	185,5	20,1	20,1	184,8	701
7	0 enrased en A	195,5	20,1	20,1	195,1	701

Para una fácil comprensión de los cálculos, es preciso considerar que, en las condiciones de equilibrio el nitrógeno ocupa (a) la bureta de cinco bulbos, (b) la región capilar, (c) el espacio muerto, y parte de él es adsorbido por la muestra. Excepcionalmente, en la medida 1 -con la llave de comunicación portamuestras/sistema cerrada- el gas sólo llena las partes (a) y (b).

(*) p_o=presión de saturación del nitrógeno a la temperatura de la experiencia.

(A) La determinación 1 se realiza con la llave del portamuestras cerrada con objeto de que el nitrógeno no entre en contacto con el catalizador. En las restantes medidas dicha llave permanece abierta.

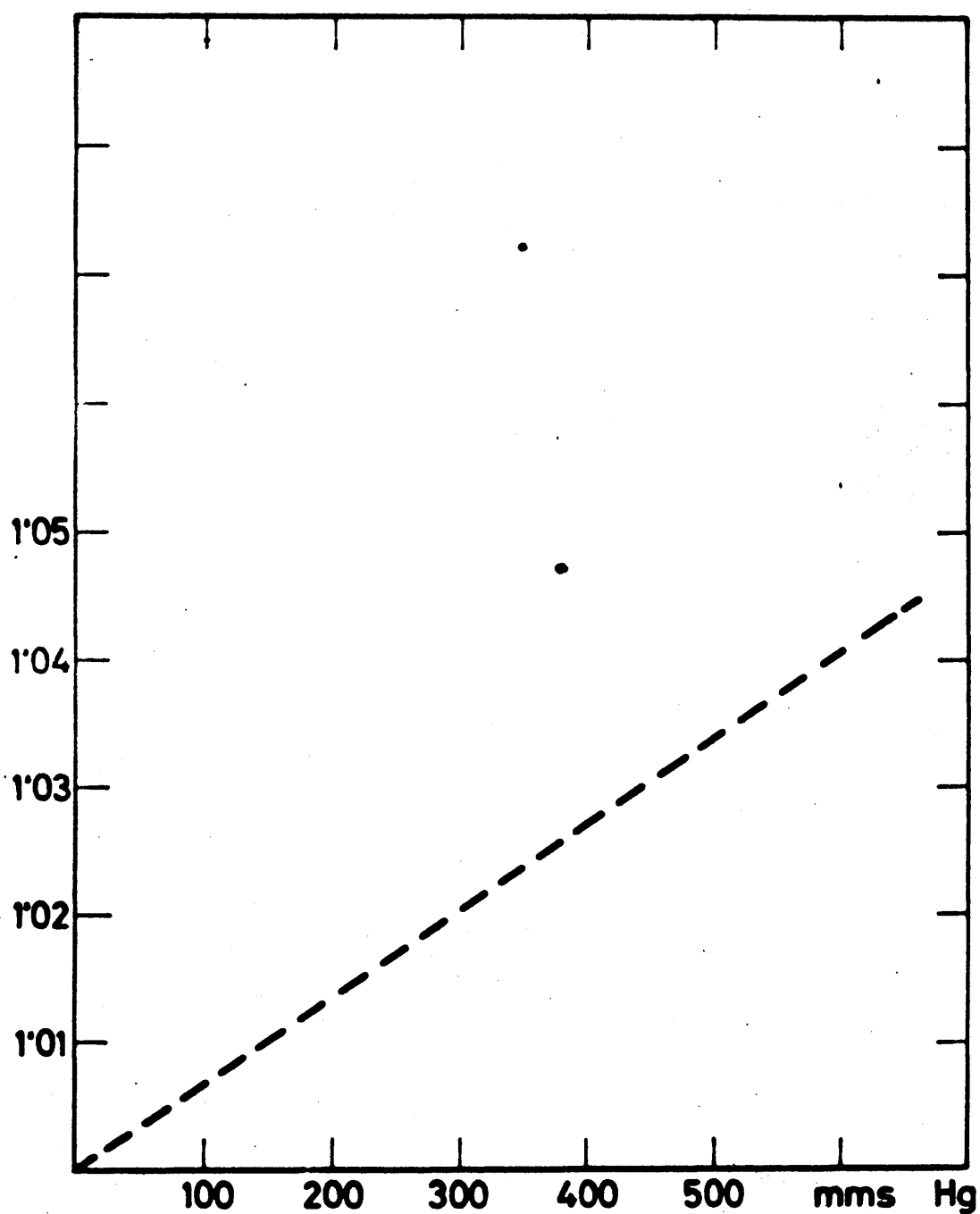


Figura 4

Corrección del Nitrógeno como gas perfecto, en función de la presión.

1. Nitrógeno admitido en el sistema (medida 1):

$$V_1 = \frac{35.827 \times 123.1}{293.4} = 15.03 \text{ cm}^3$$

2. Nitrógeno remanente después de la adsorción a $p=52.9 \text{ mm}$ (medida 2):

$$V_2 = \frac{35.827 \times 52.9}{293.4} + 0.0107 \times 52.9 \times 1.003^{(*)} = 7.02 \text{ cm}^3$$

3. Nitrógeno adsorbido a $p=52.9 \text{ mm}$.

$$V_3 = V_1 - V_2 = 15.03 - 7.02 = 8.01 \text{ cm}^3$$

4. Nitrógeno remanente a $p=92.0 \text{ mm}$ (medida 3):

$$V_4 = \frac{16.286 \times 92.0}{293.4} + 0.0107 \times 92 \times 1.003 = 6.09 \text{ cm}^3$$

5. Nitrógeno adsorbido a $p=92.0 \text{ mm}$:

$$V_5 = V_1 - V_4 = 15.03 - 6.09 = 8.94 \text{ cm}^3$$

6. Nitrógeno remanente a $p=137.0 \text{ mm}$ (medida 4):

$$V_6 = \frac{7.818 \times 137.0}{293.4} - 0.0107 \times 137 \times 1.010 = 5.13 \text{ cm}^3$$

7. Nitrógeno adsorbido a $p=137.0 \text{ mm}$:

$$V_7 = V_1 - V_6 = 15.03 - 5.13 = 9.90 \text{ cm}^3$$

(*) Corrección al comportamiento ideal a la presión correspondiente.

8. Nitrógeno remanente a 172.2mm (medida 5)

$$V_8 = \frac{4.197 \times 172.2}{293.4} + 0.0107 \times 172.2 \times 1.012 = 4.32 \text{ cm}^3$$

9. Nitrógeno adsorbido a p=172.2mm

$$V_9 = V_1 - V_8 = 15.03 - 4.32 = 10.71 \text{ cm}^3$$

10. Nitrógeno remanente a p=184.8mm (medida 6)

$$V_{10} = \frac{3.317 \times 184.8}{293.4} + 0.0107 \times 184.8 \times 1.013 = 4.08 \text{ cm}^3$$

11. Nitrógeno adsorbido a p=184.8mm

$$V_{11} = V_1 - V_{10} = 15.03 - 4.08 = 10.95 \text{ cm}^3$$

12. Nitrógeno remanente a p=195.1mm

$$V_{12} = \frac{2.488 \times 195.1}{293.4} + 0.0107 \times 195.1 \times 1.014 = 3.77 \text{ cm}^3$$

13. Nitrógeno adsorbido a p=195.1mm

$$V_{13} = V_1 - V_{12} = 15.03 - 3.77 = 11.26 \text{ cm}^3$$

Por cuanto el cálculo de la superficie específica del catalizador exige representar $p/V(p_o - p)$ frente a p/p_o , los valores hallados se procesan en la forma que se indica en la ta
bla VI.

La representación gráfica de éstos valores conduce a la recta contenida en la figura 18, cuyas pendiente y ordenada en el origen son, respectivamente:

Pendiente $p = \frac{0.0284}{0.236} = 0.120$ Ordenada en el origen $J = 0.001$

Tabla VI

Cálculo de $p/V(p_0-p)$ y de p/p_0 ($p_0 = 701.3 \text{ mm}$)

Magnitudes	Puntos de la isoterma					
	1	2	3	4	5	6
p	52.9	92.0	137.0	172.2	184.8	195.1
$p_0 - p$	648.4	609.3	564.3	529.1	516.5	506.2
V	8.01	8.94	9.90	10.71	10.95	11.26
$V(p_0 - p)$	5194	5447	5587	5667	5656	5700
$p/V(p_0 - p)$	0.0101	0.0168	0.0245	0.0303	0.0326	0.0342
p/p_0	0.0752	0.131	0.195	0.245	0.262	0.277

Por definición el volumen de nitrógeno necesario para completar una monocapa (V_m) viene dado por la expresión:

$$V_m = \frac{1}{p + J} = \frac{1}{0.120 + 0.001} = 8.27 \text{ cm}^3$$

La conversión de este volumen en unidades de área ($\text{m}^2/\text{gramo de catalizador}$) se obtiene de acuerdo con la ecuación siguiente (47):

$$S = \frac{V_m \times 4.38}{p(\text{grs})} = \frac{8.72 \times 4.38}{0.1396} = 251 \text{ m}^2/\text{g.}$$

El procedimiento descrito se ha aplicado al estudio de 26 fosfatos de aluminio eventualmente útiles como catalizadores de craqueo. En las figuras 5 a 39 se representan las correspon-

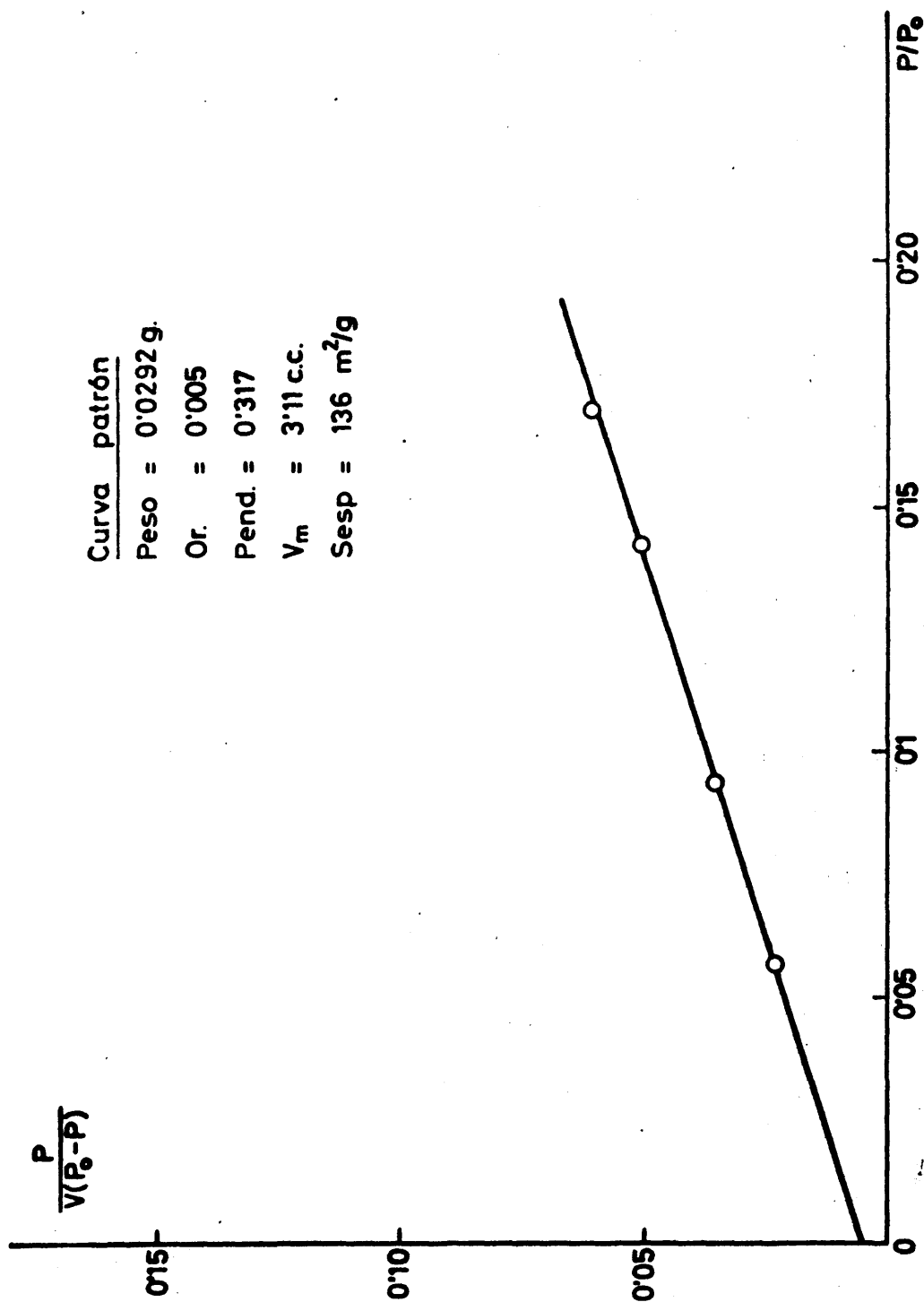
dientes gráficas BET y en la tabla VII se indican las superficies específicas halladas.

El examen comparativo de las cifras obtenidas por el método anterior y las deducidas de las correspondientes isothermas de adsorción-desorción^(*) revela una excelente concordancia entre ellas. Las ligeras divergencias que se observan en los materiales de pequeña superficie específica son pre-visibles dado el mayor margen de error de las determinaciones respectivas. Los resultados contenidos en la tabla VII son valores medios de varias medidas que se reproducen en to dos los casos con un error inferior al 4 por ciento.

(*) La descripción del aparato y del método operatorio se encuentra en el capítulo IV de esta memoria dedicado al estudio de los sistemas porosos presentes en los fosfatos de aluminio.

Tabla VII
Superficie específica de los fosfatos de aluminio

Catalizador	Superficie específica (m ² /g)	
	BET	Micro BET
A	310	313
A envejecido 22 meses	259	252
A.1 (1.20%C)	10	3.6
A.2 (1.80%C)	3.6	3.0
A.5 (1.60%C)	5.5	5.4
B	325	334
B envejecido 14 meses	257	261
B.1	304	299
B.1 envejecido 22 meses	249	243
B.2	288	281
B.2 envejecido 22 meses	245	246
C	10.0	9.8
D	36.0	34.7
E	316	327
F	156	150
F envejecido 19 meses	140	134
G.0	3.60	3.0
G.200	82.0	80.0
G.300	72.0	74.0
G.400	28.0	30.0
G.650	6.5	6.0
H.0	207	210
H.200	237	235
H.300	217	218
H.400	141	-
H.650	226	222
Alúmina patrón	136	133



Curva patrón

Peso = 0.0292 g.

Or. = 0.005

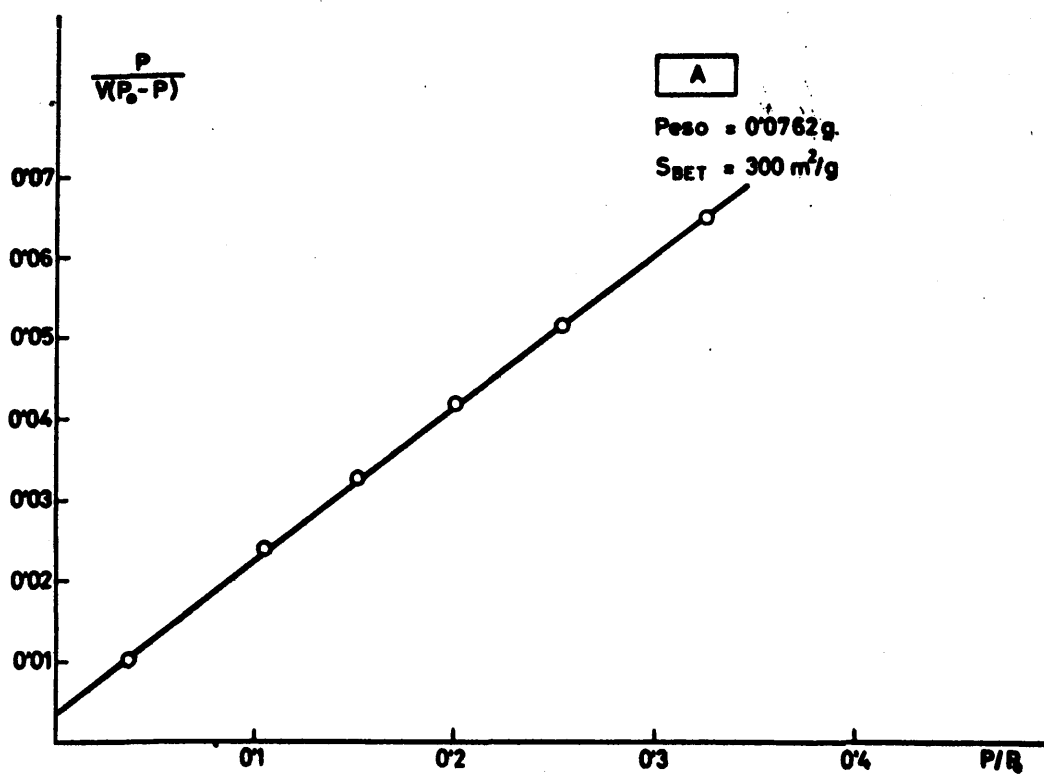
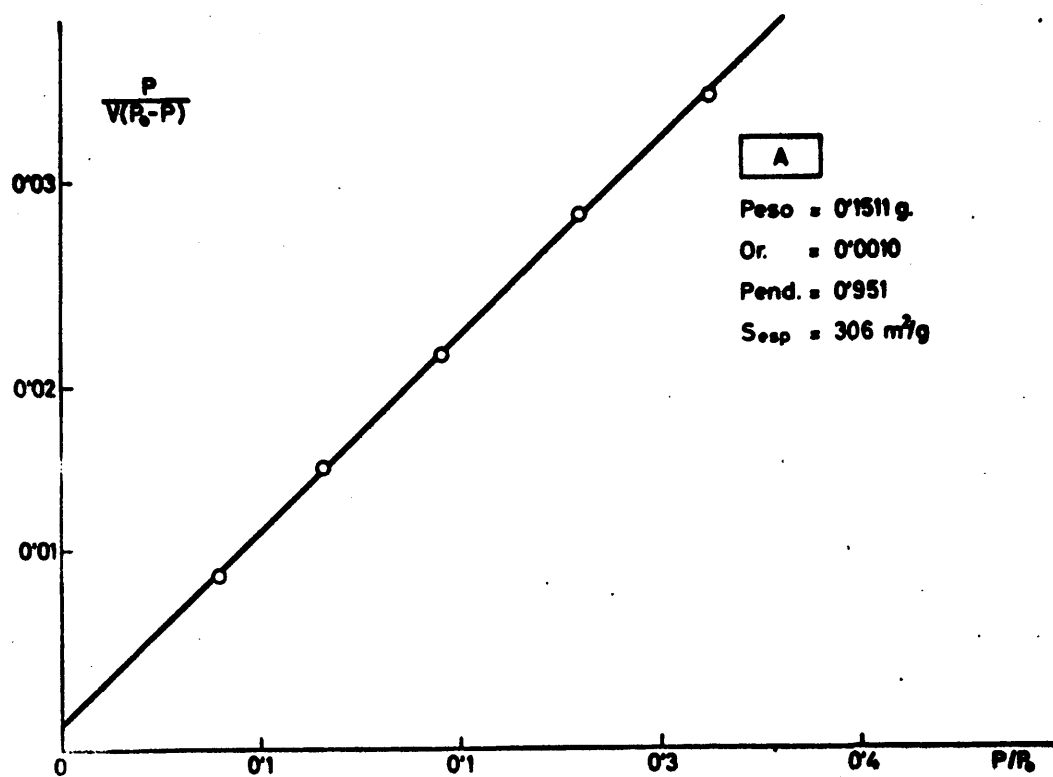
Pend. = 0.317

V_m = 3.11 c.c.

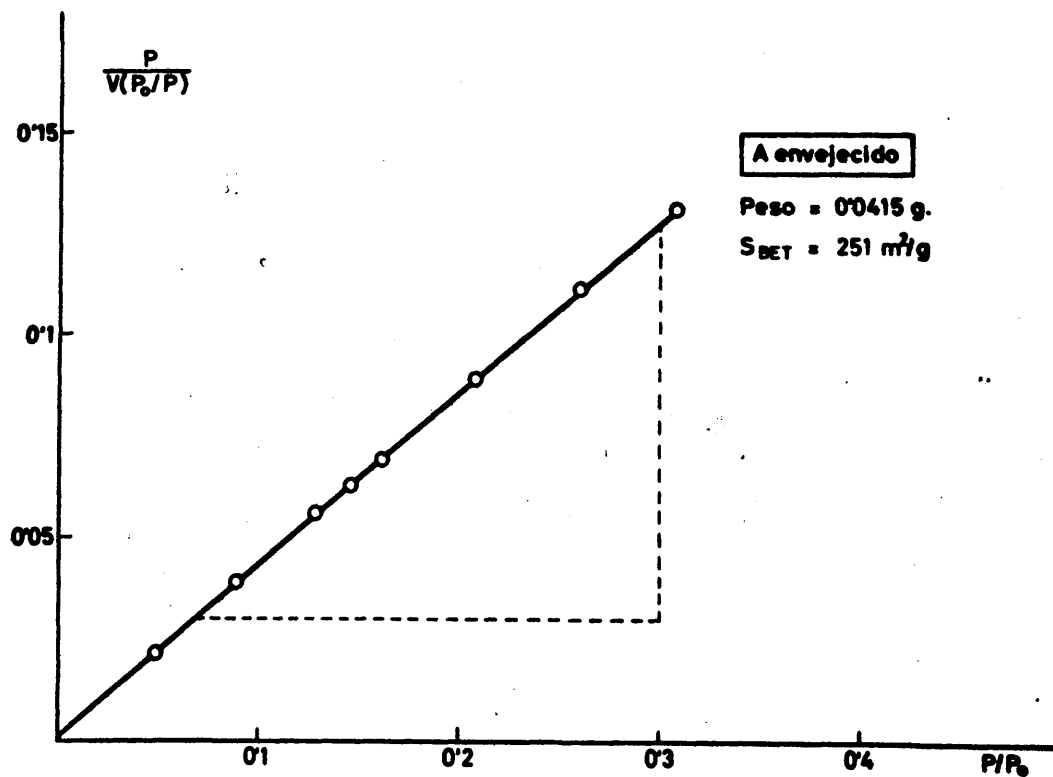
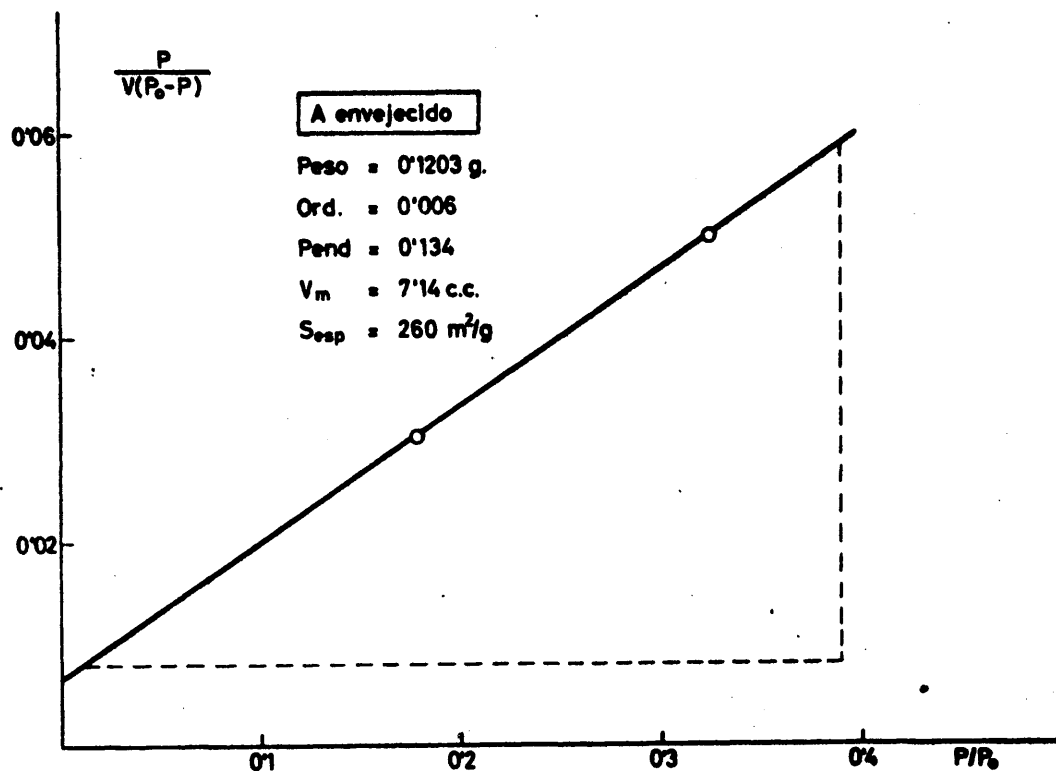
Sesp = 136 m²/g

Figura 5

Superficie específica de una alúmina patrón
(132-136 m²/g) utilizada para contrastar el aparato B.E.T.

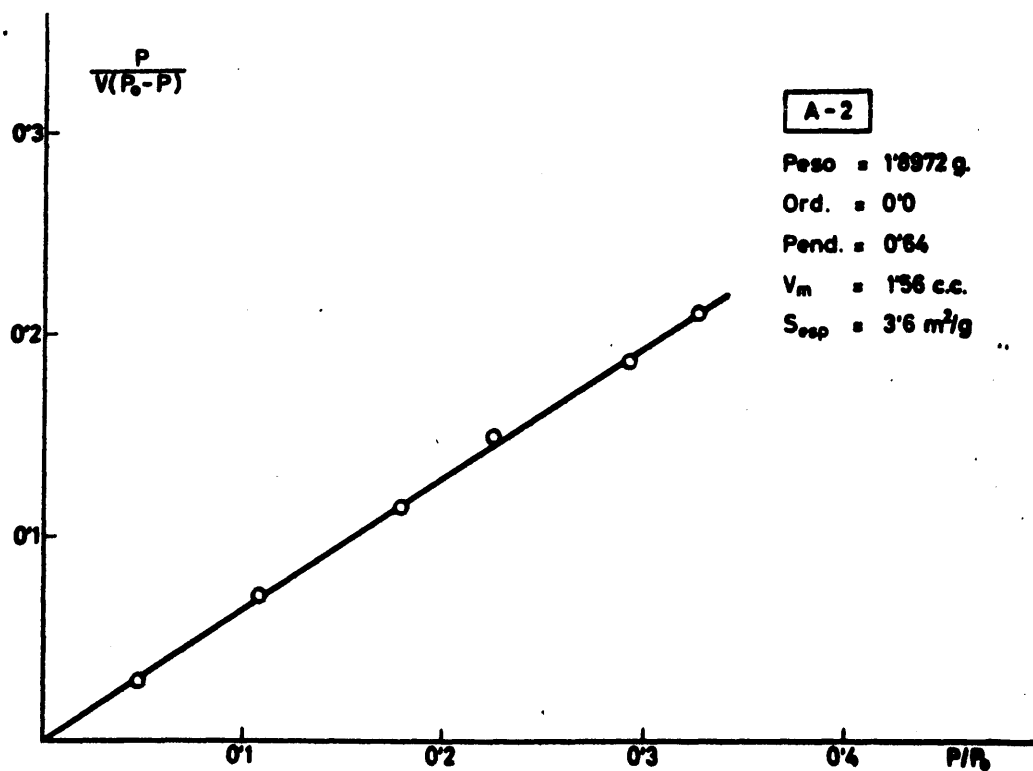
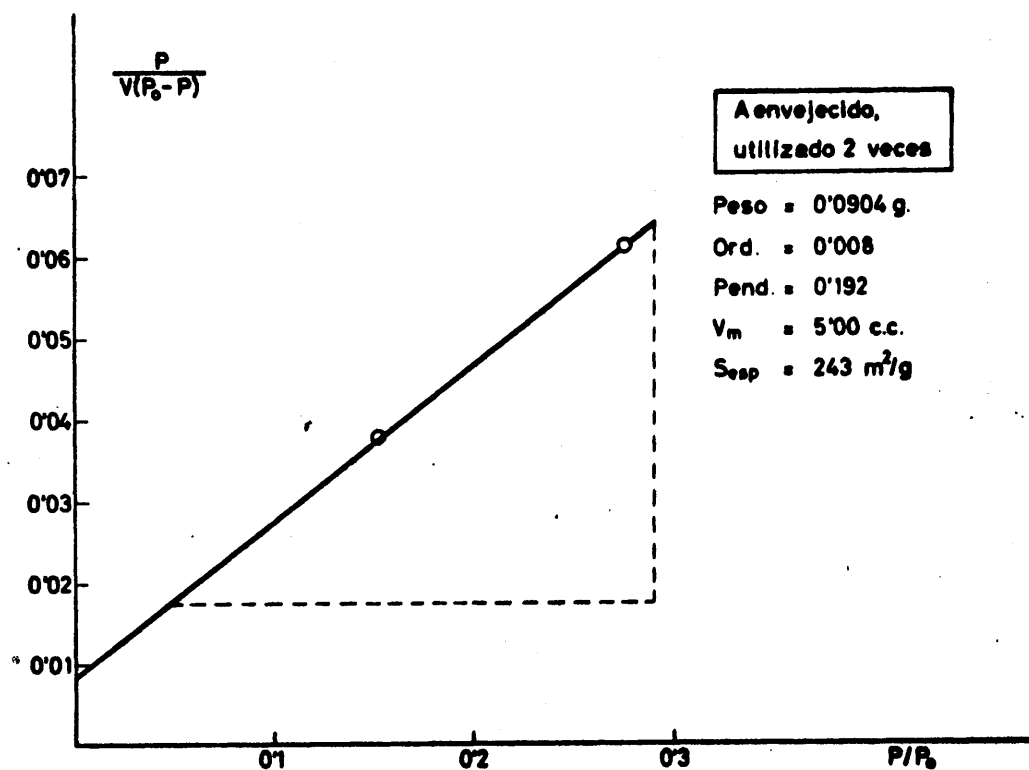


Figuras 6 y 7
Superficies específicas del catalizador A,
determinadas con los aparatos B.E.T., y
micro-B.E.T., respectivamente.

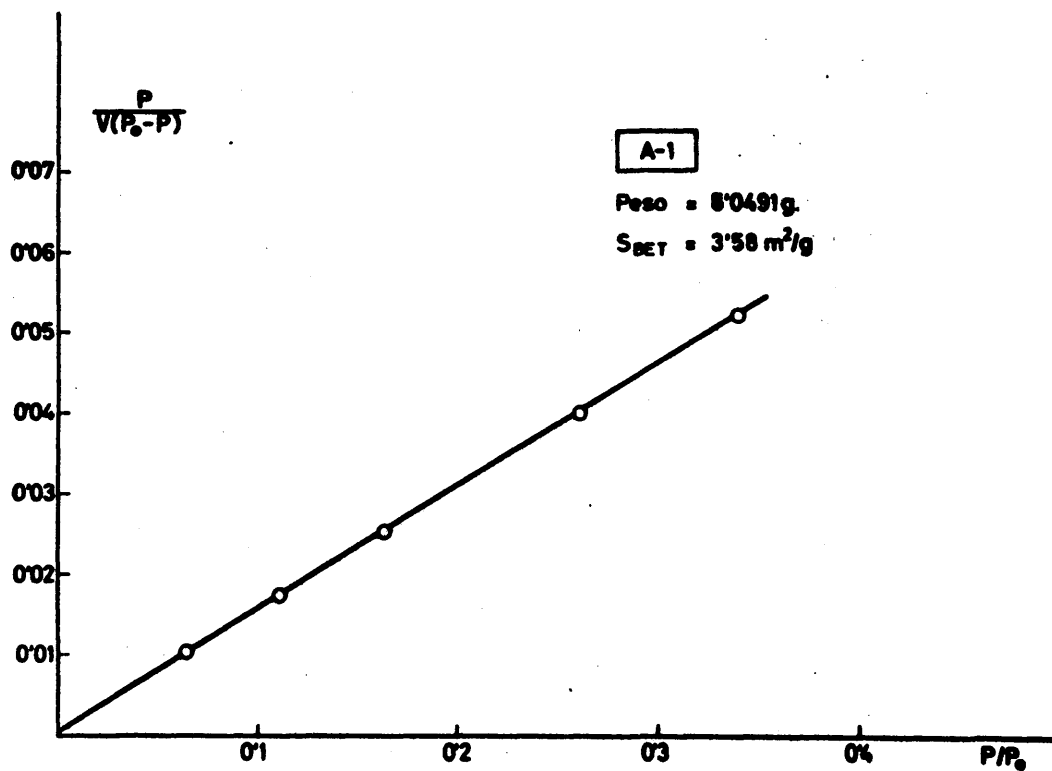
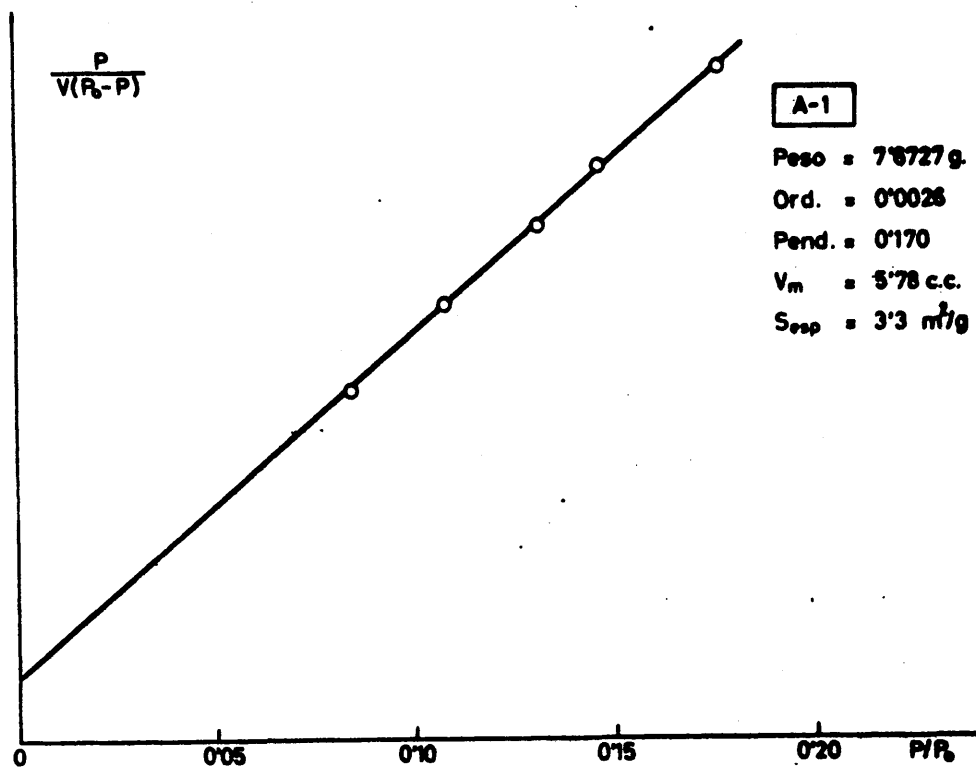


Figuras 8 y 9

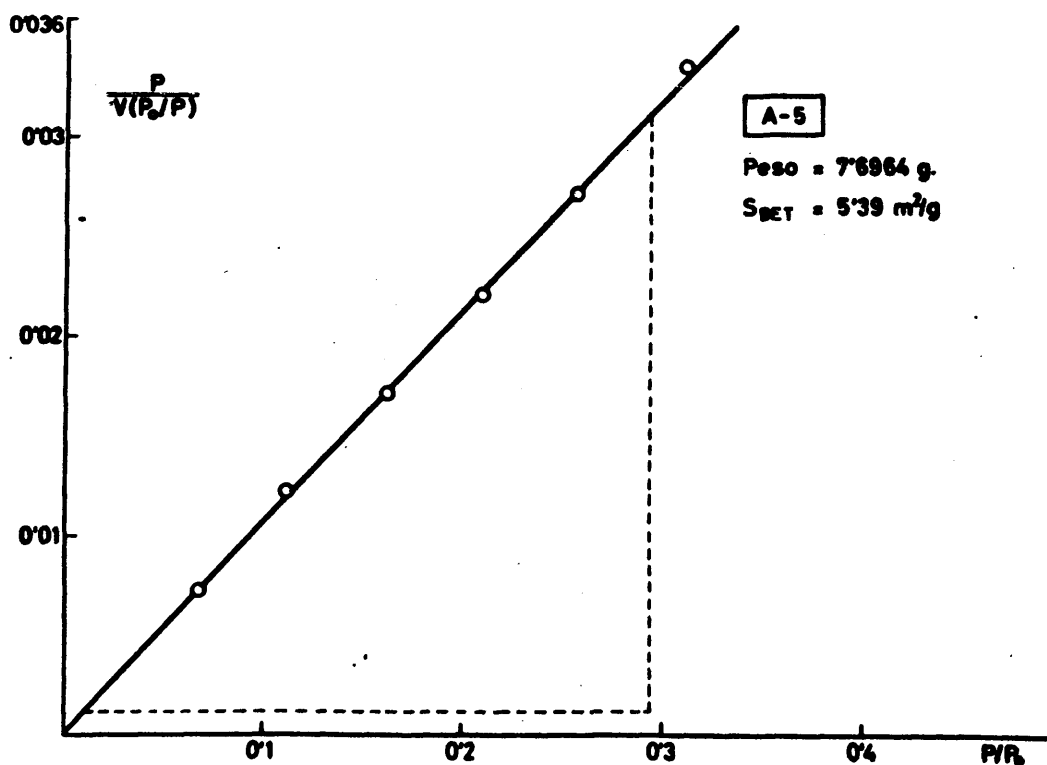
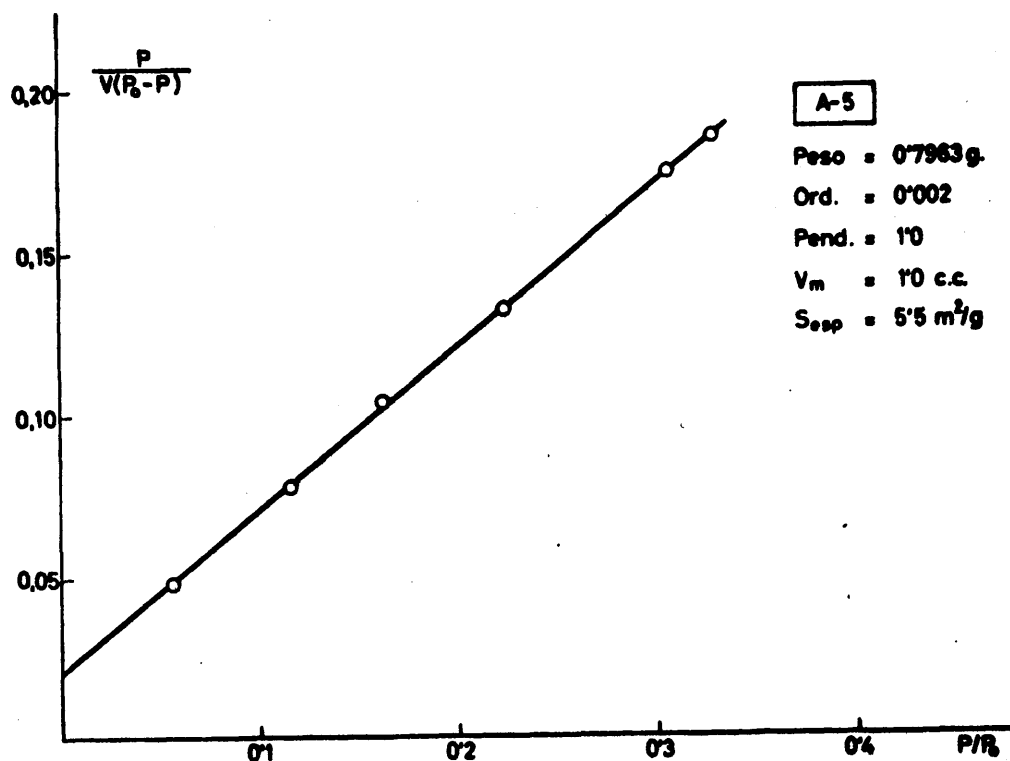
Superficies específicas del catalizador A envejecido, determinadas con los aparatos B.E.T. y micro-B.E.T. respectivamente



Figuras 10 y 11
Superficies específicas del catalizador A
y A.2 determinadas con el aparato B.E.T.

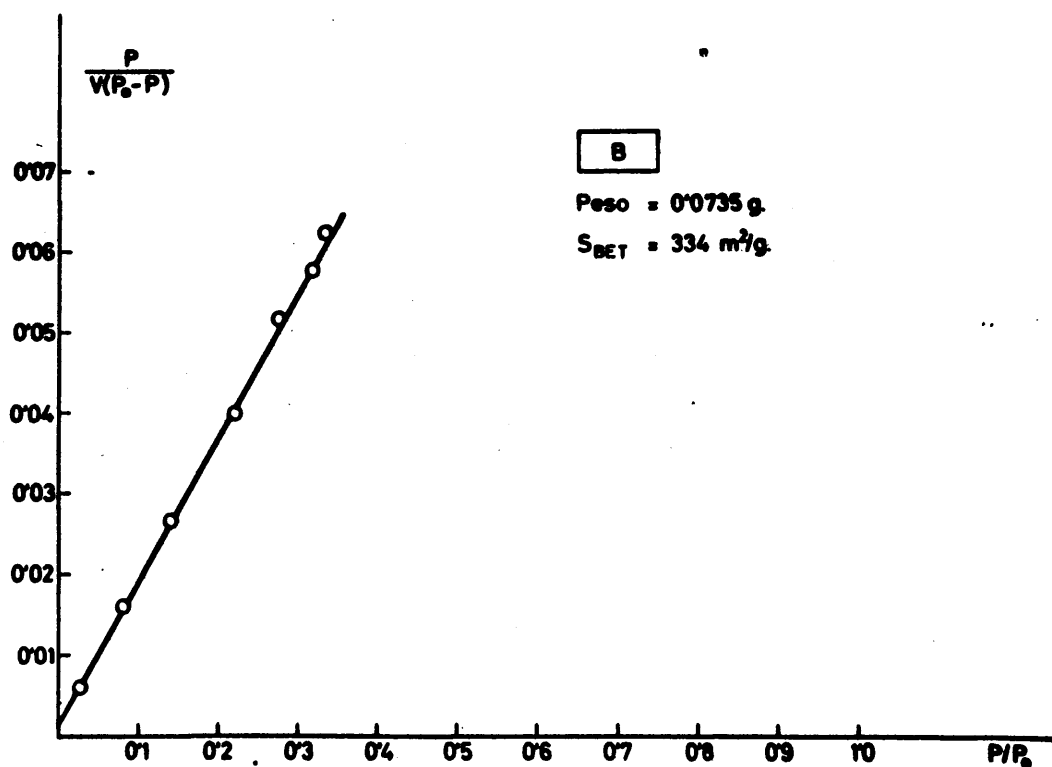
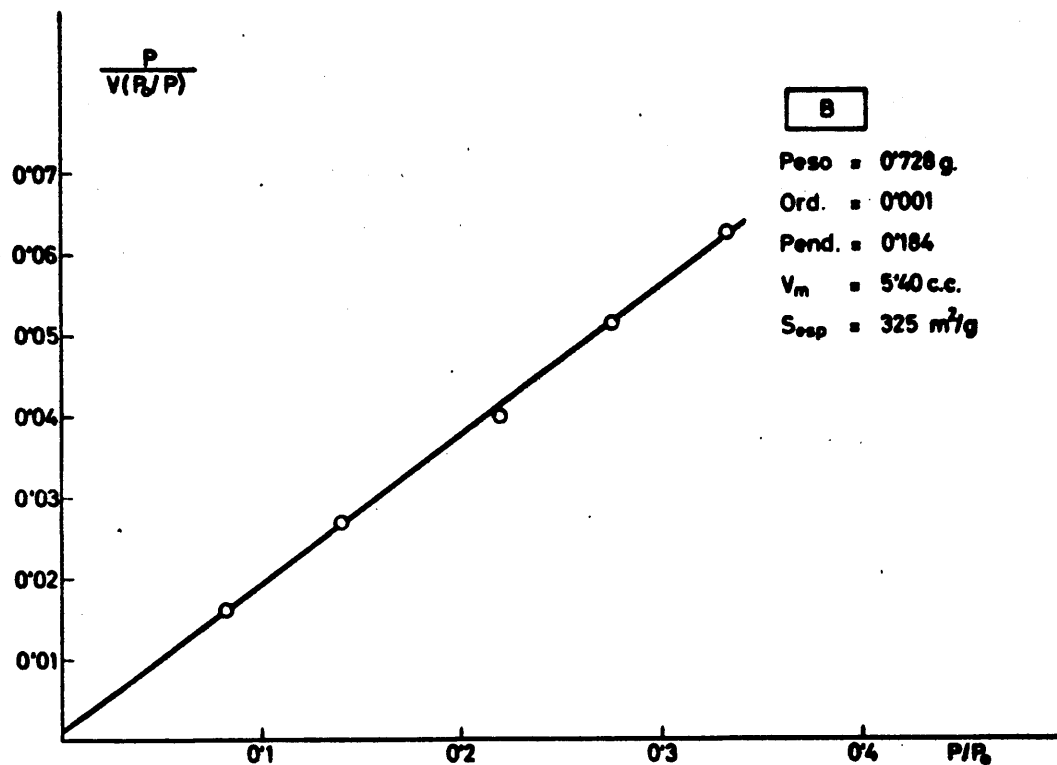


Figuras 12 y 13
 Superficies específicas del catalizador A.1
 determinadas con los aparatos B.E.T.
 y micro-B.E.T., respectivamente.

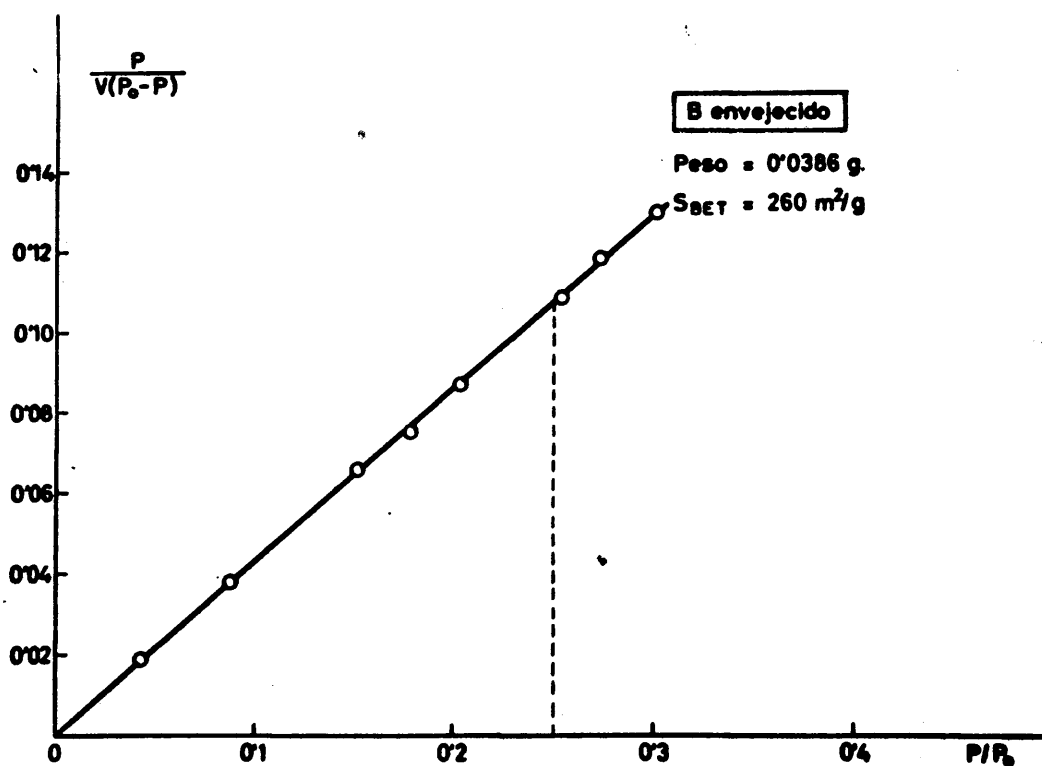
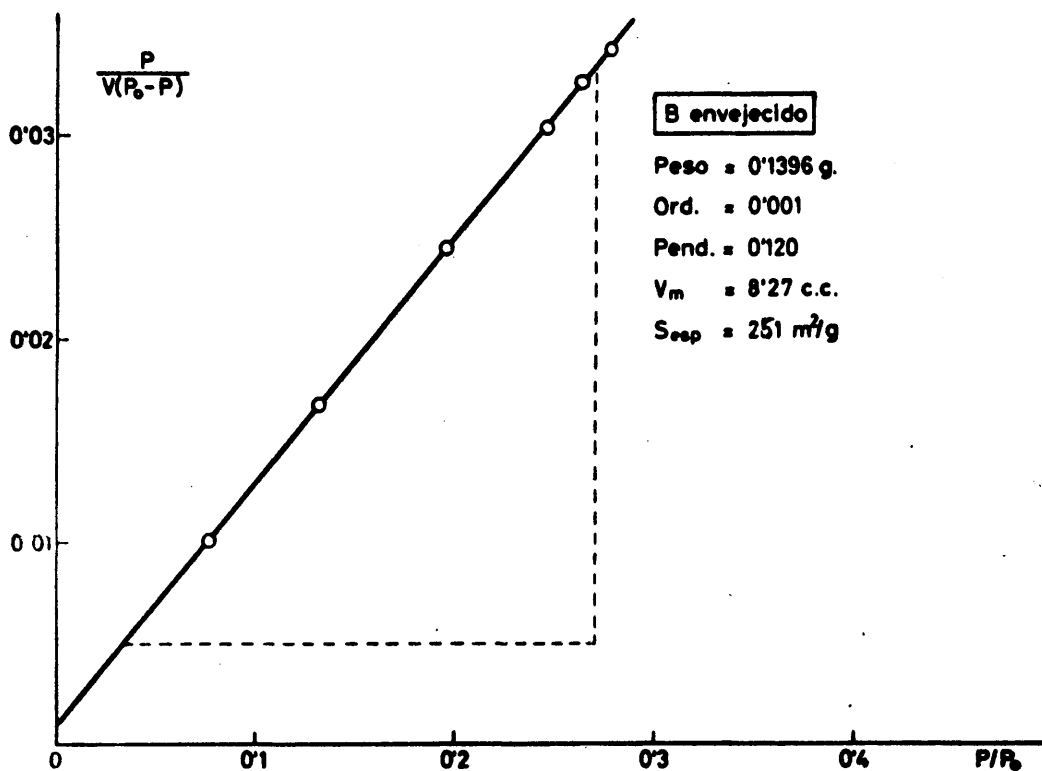


Figuras 14 y 15

Superficies específicas del catalizador A.5,
 determinadas con los aparatos B.E.T. y
 micro-B.E.T. respectivamente.

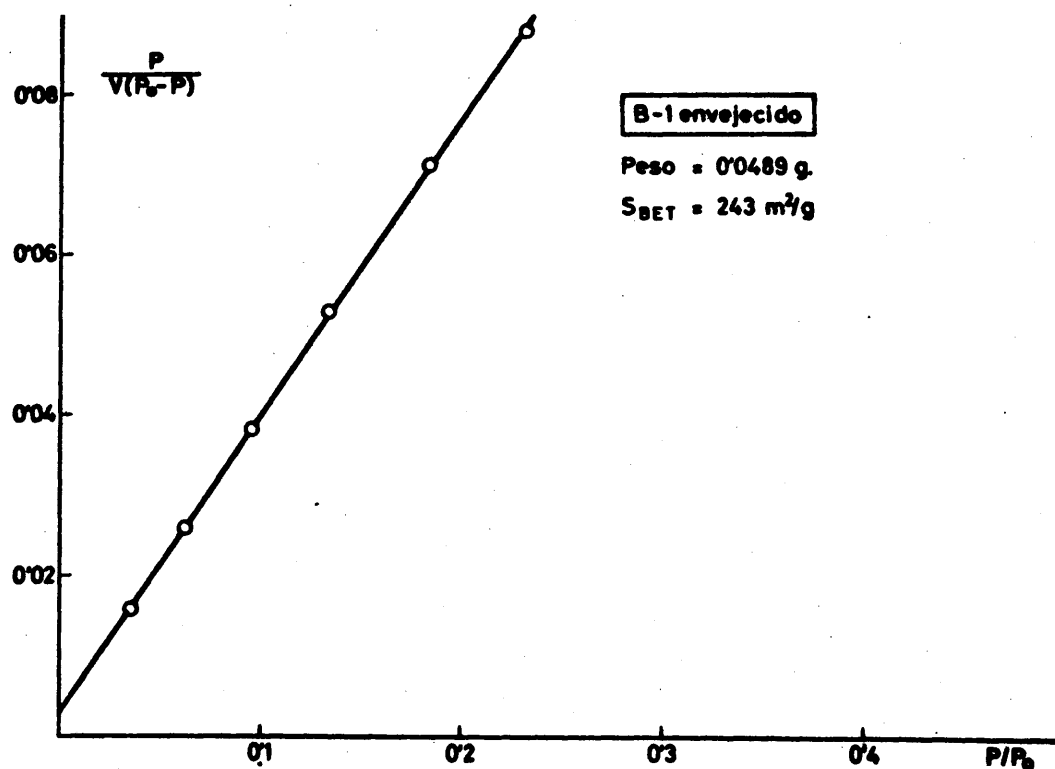
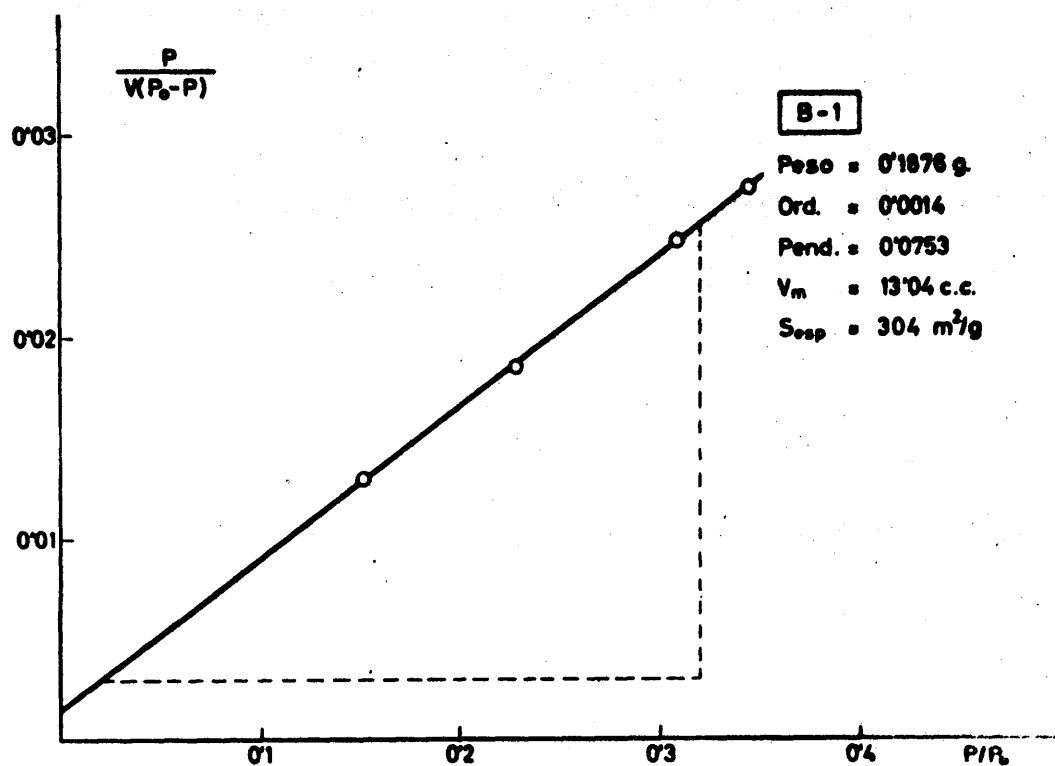


Figuras 16 y 17
 Superficies específicas del catalizador B,
 determinadas con los aparatos B.E.T. y
 micro-B.E.T. respectivamente.



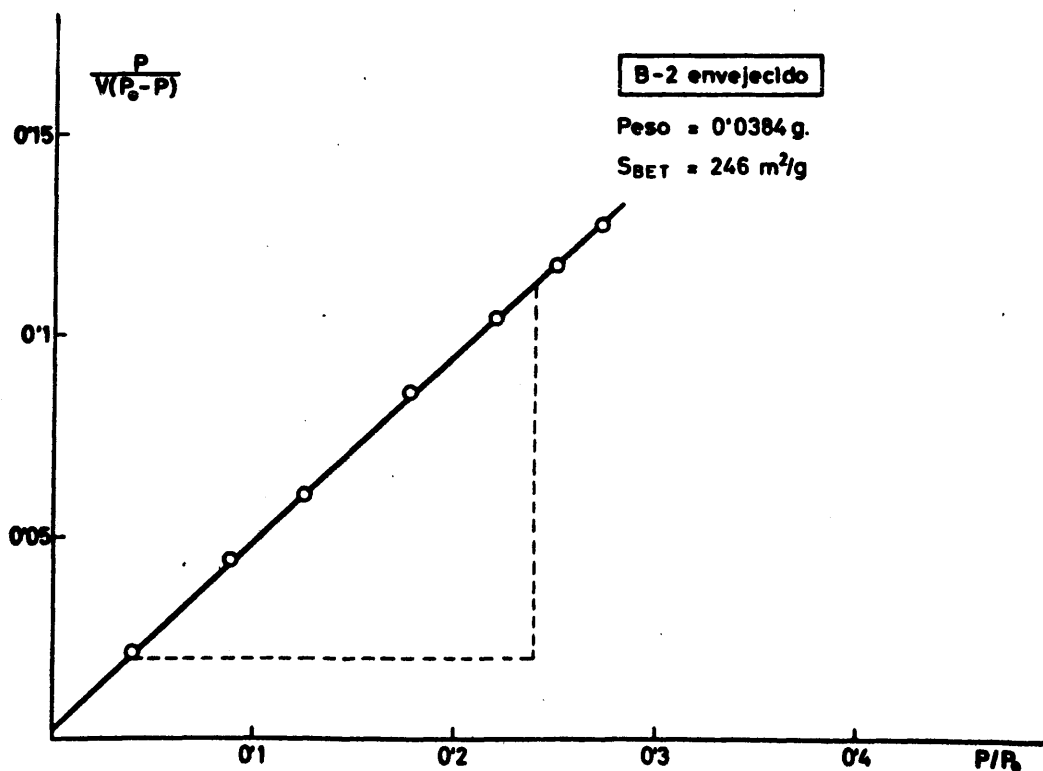
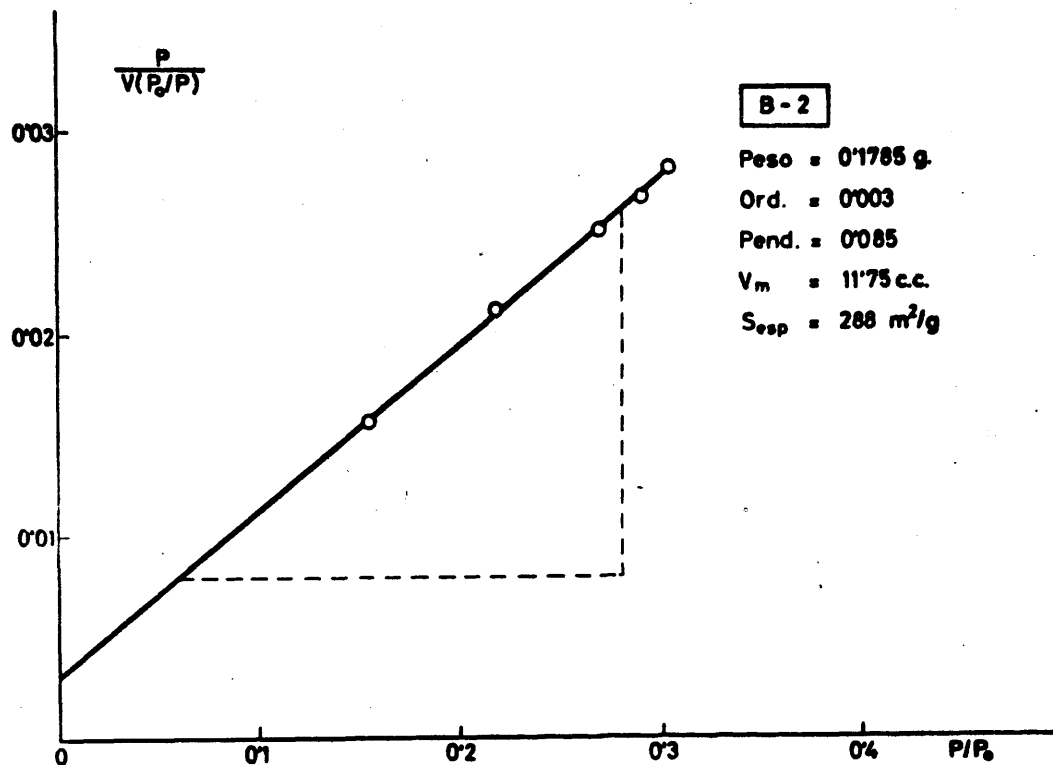
Figuras 18 y 19

Superficies específicas del catalizador B envejecido,
 determinadas con los aparatos B.E.T. y micro-B.E.T.
 respectivamente



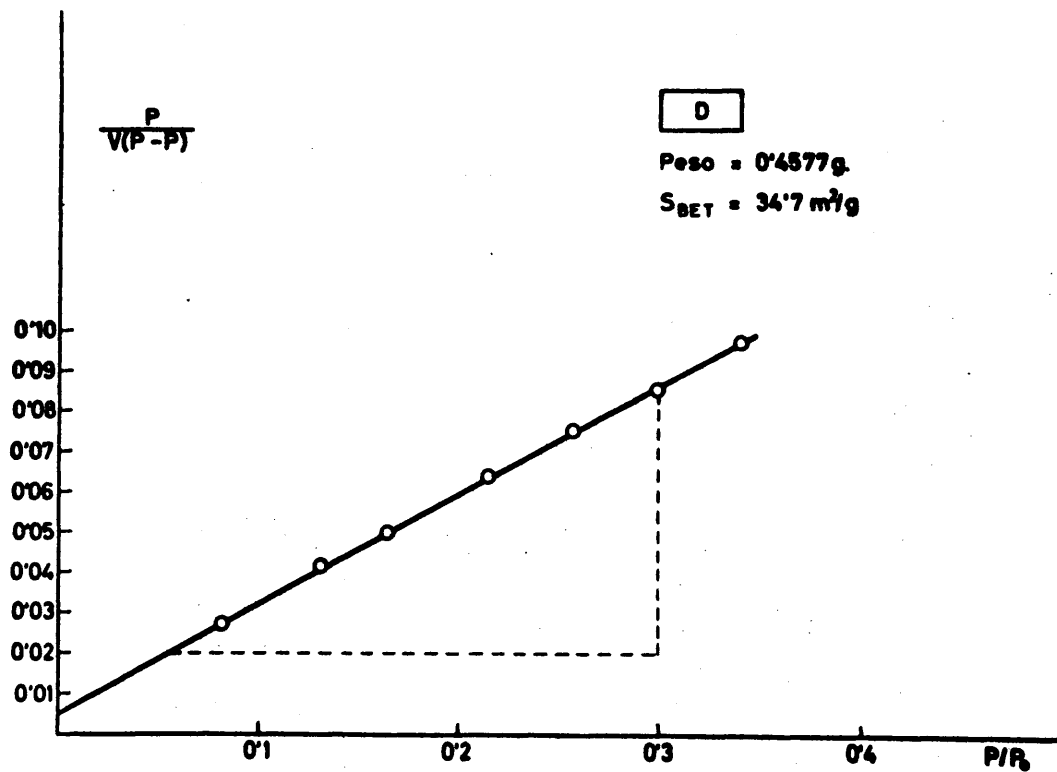
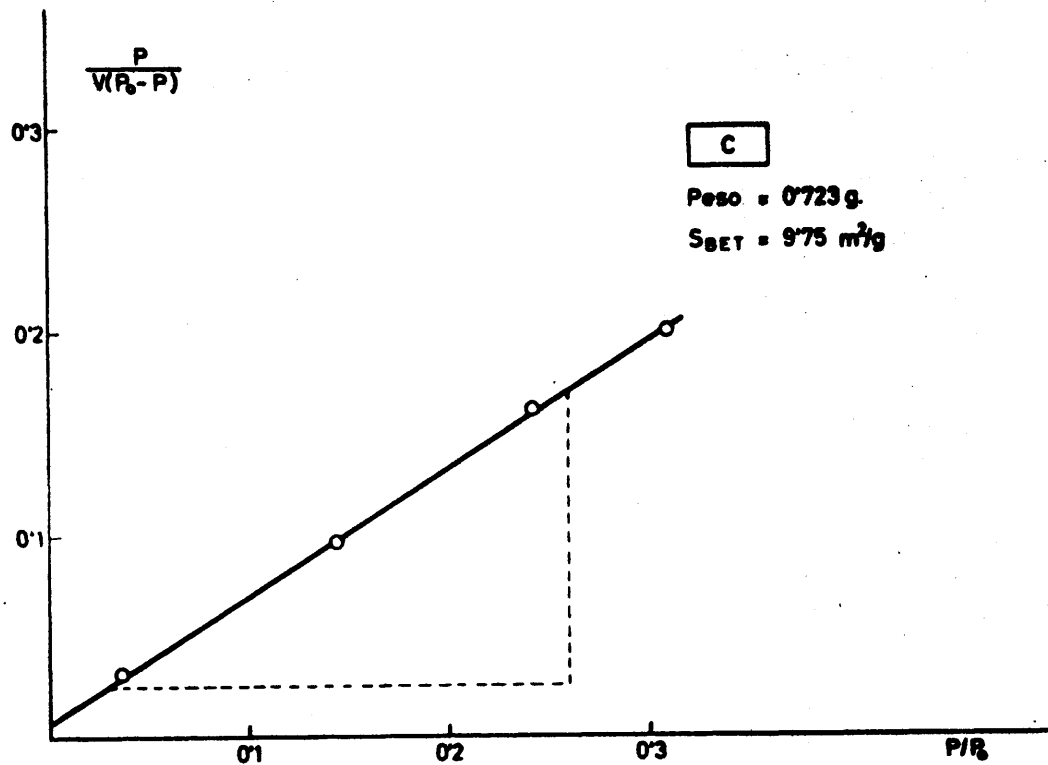
Figuras 20 y 21

Superficies específicas de los catalizadores B.1
 y B.1 envejecido, determinadas con el aparato B.E.T.



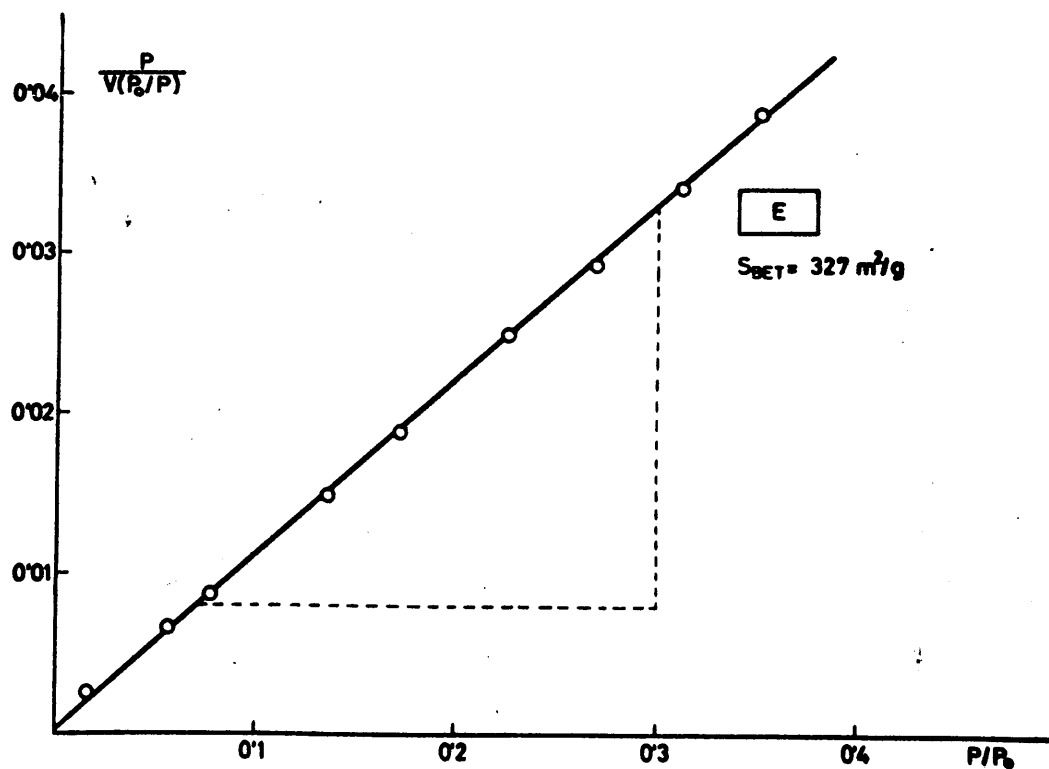
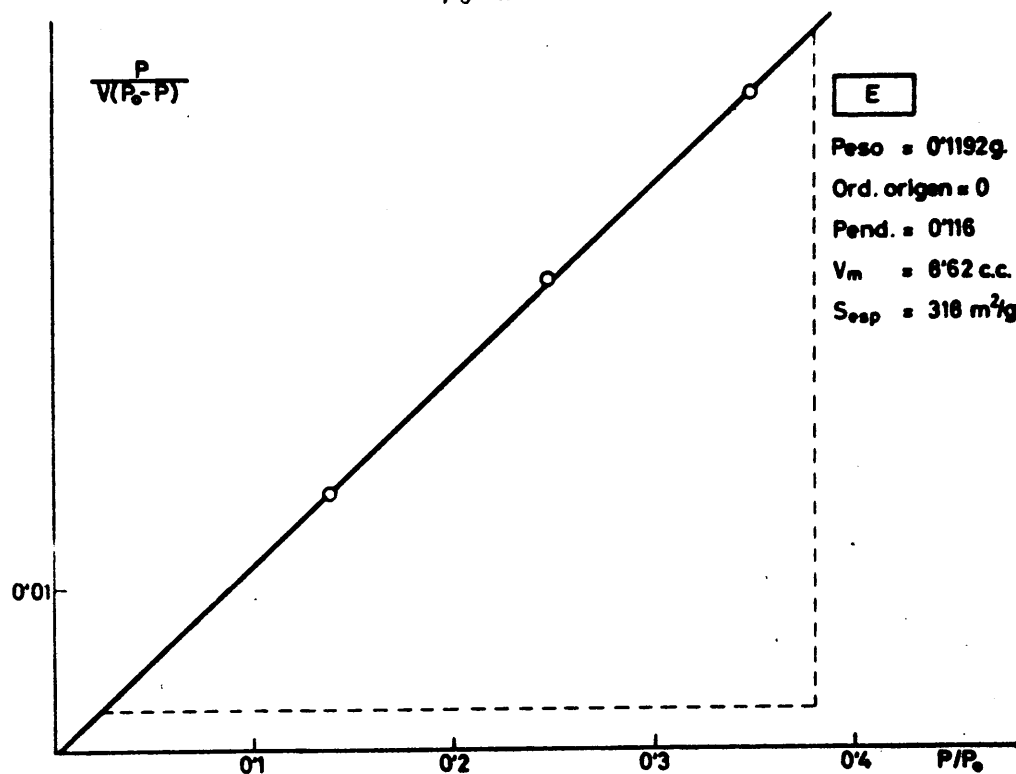
Figuras 22 y 23

Superficies específicas de los catalizadores B.2
 y B.2 envejecido, determinadas con el aparato B.E.T.



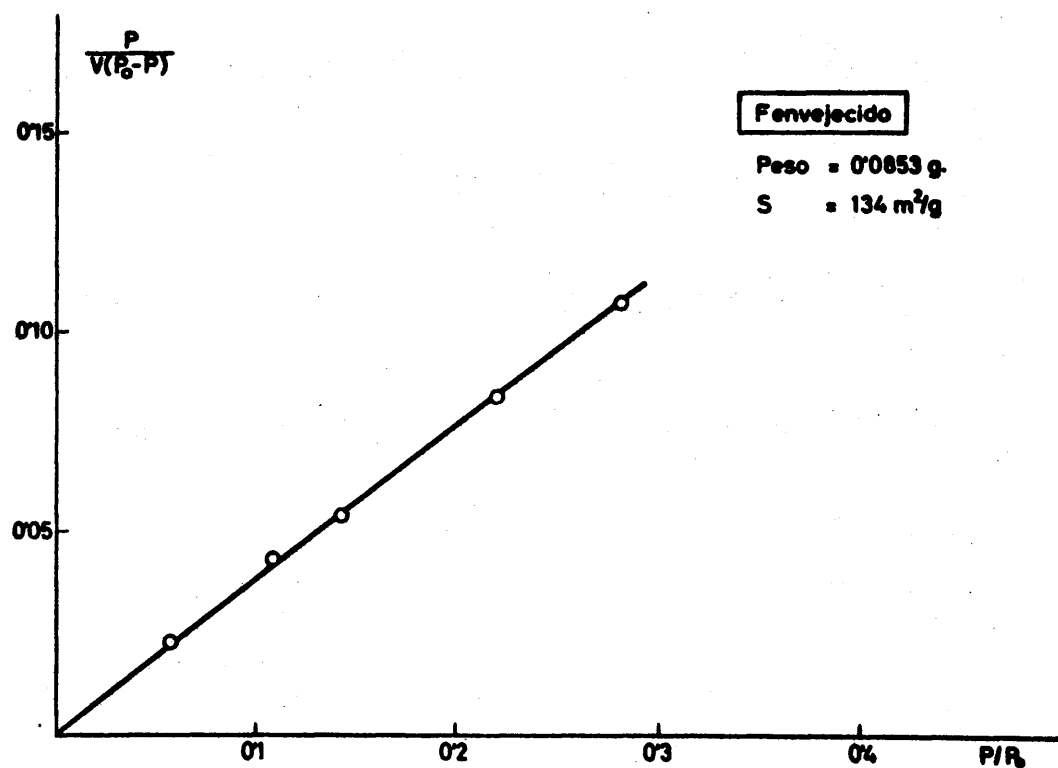
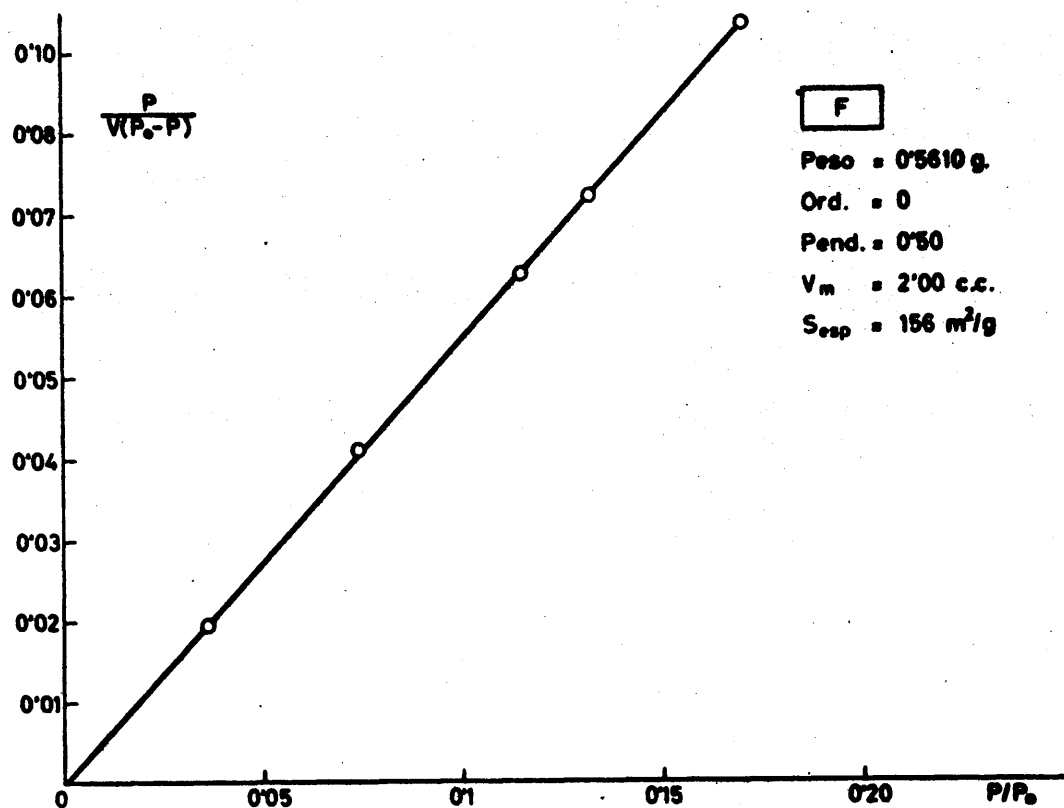
Figuras 24 y 25

Superficies específicas de los catalizadores C y D,
determinadas con el aparato B.E.T.



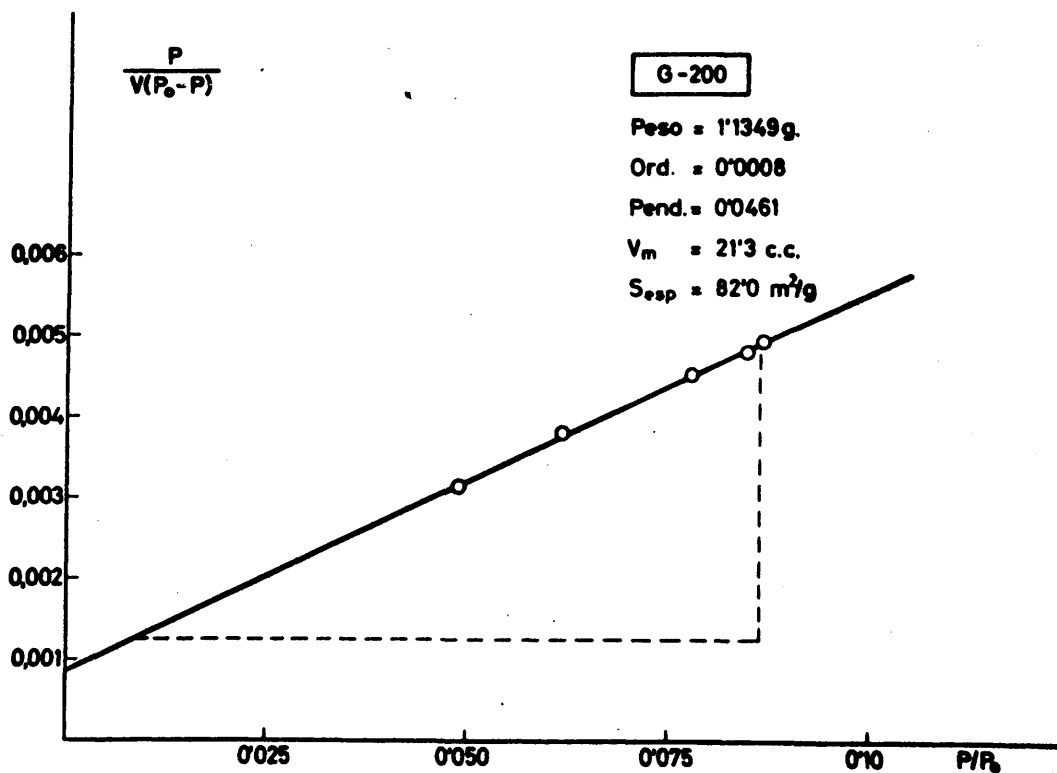
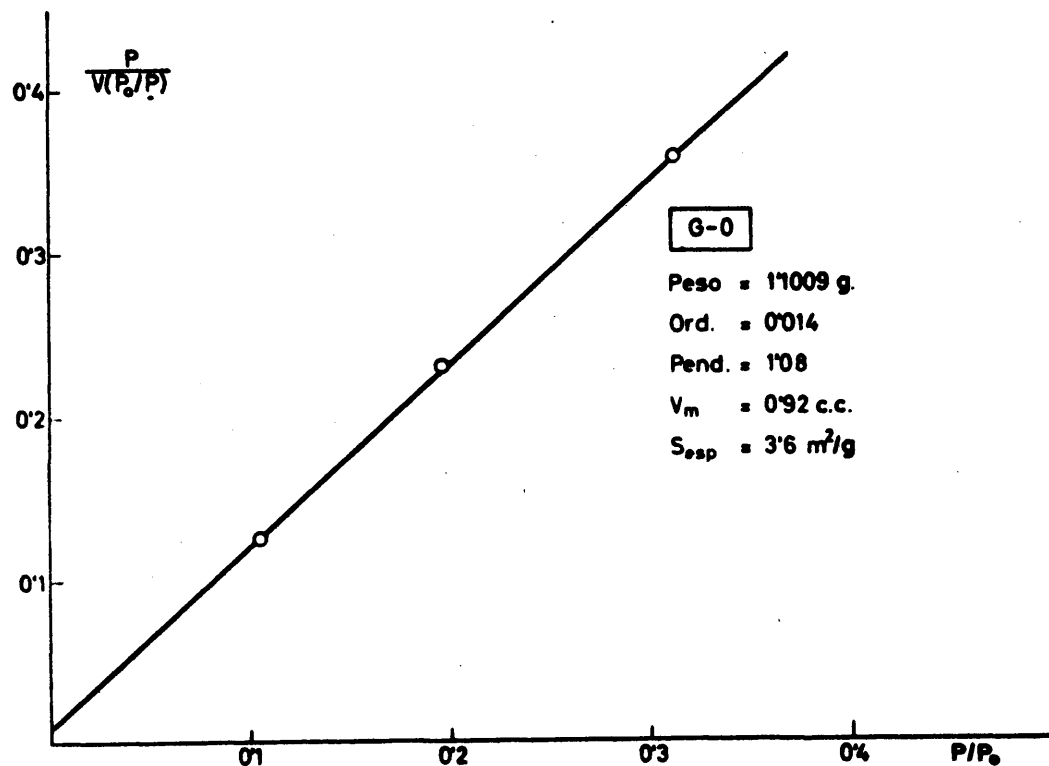
Figuras 26 y 27

Superficies específicas del catalizador E, determinadas con los aparatos B.E.T. y micro-B.E.T. respectivamente.



Figuras 28 y 29

Superficies específicas de los catalizadores F y F envejecido, determinadas con el aparato B.E.T.



Figuras 30 y 31
 Superficies específicas de los catalizadores
 G.0 y G.200, determinadas con el aparato B.E.T.

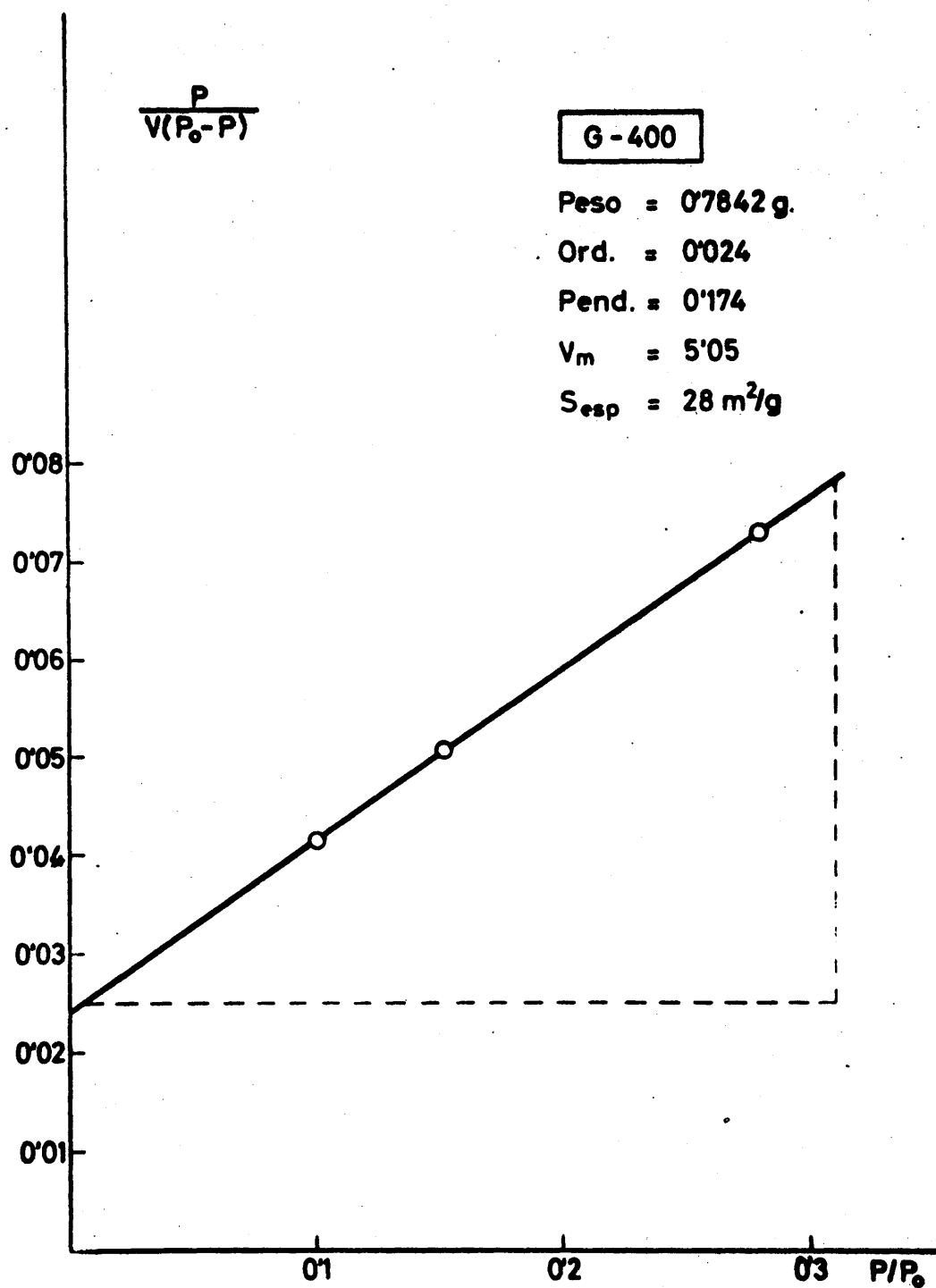
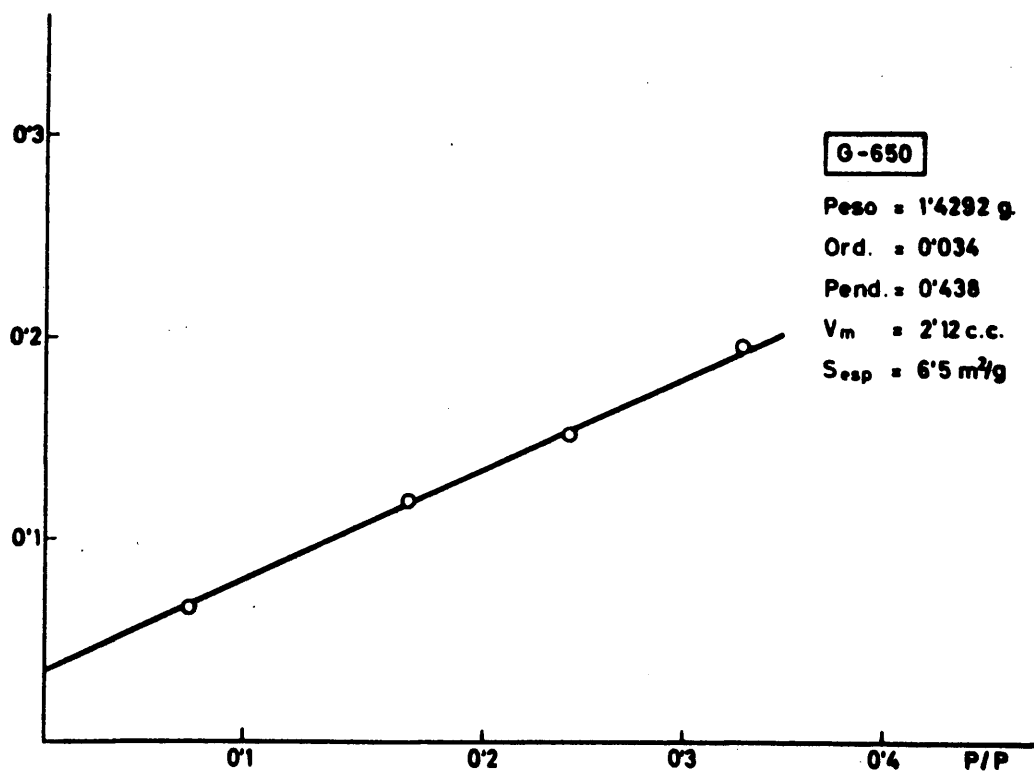
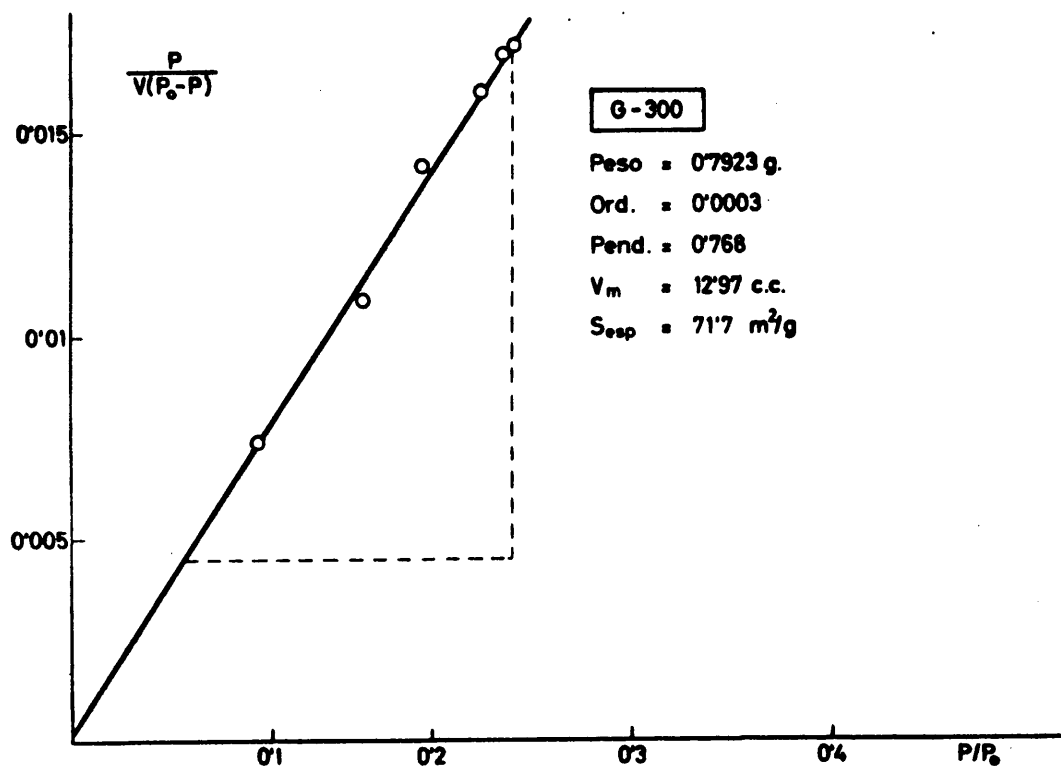
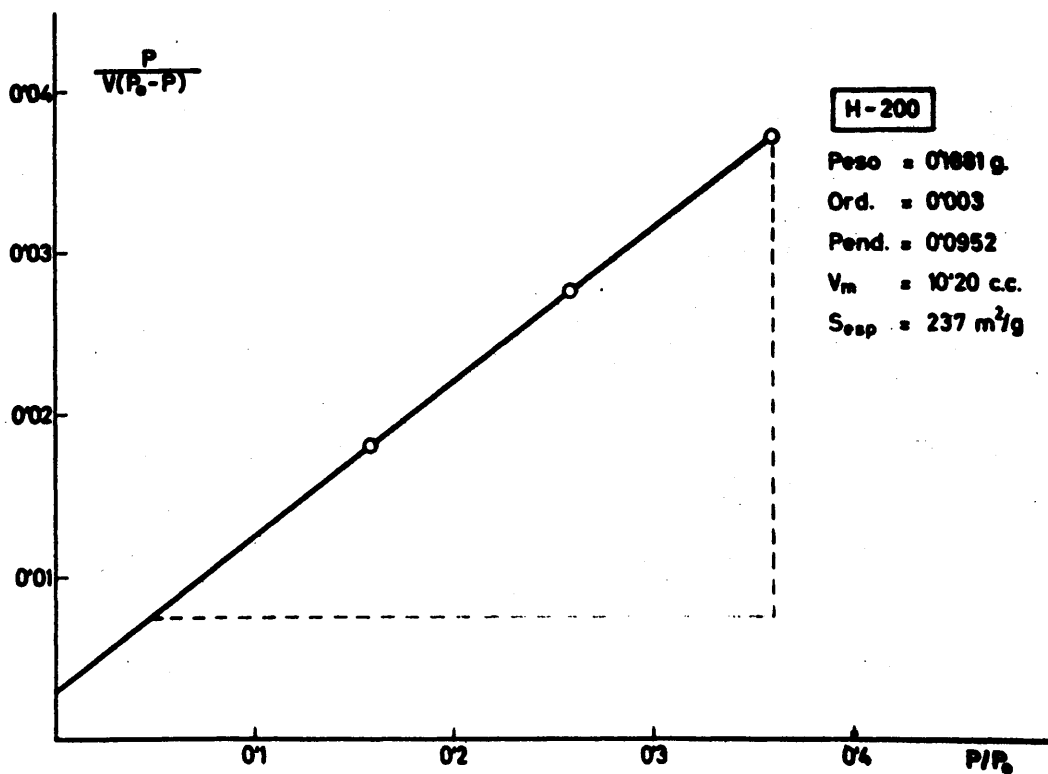
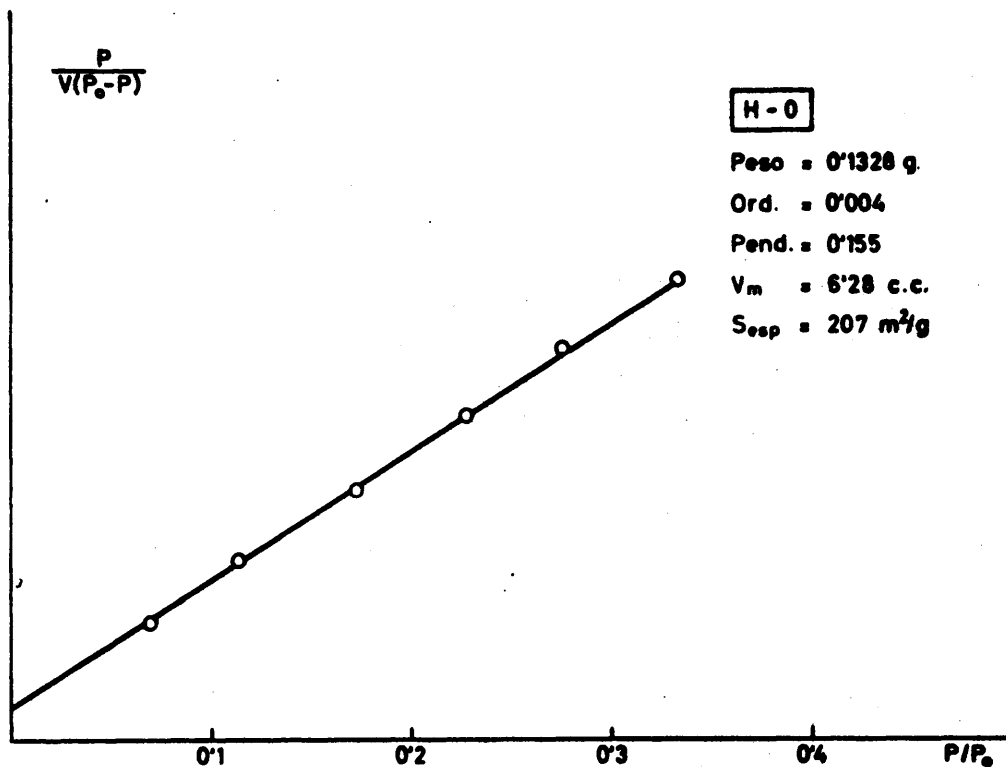


Figura 32

Superficie específica del catalizador G.400,
determinada con el aparato B.E.T.

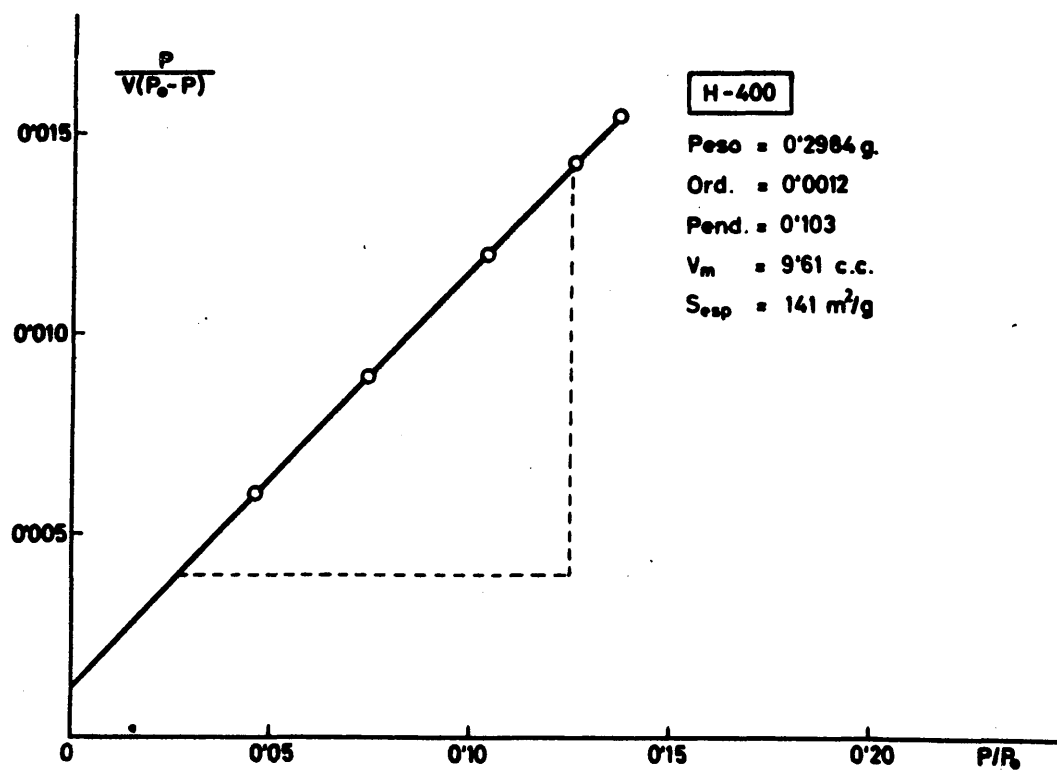
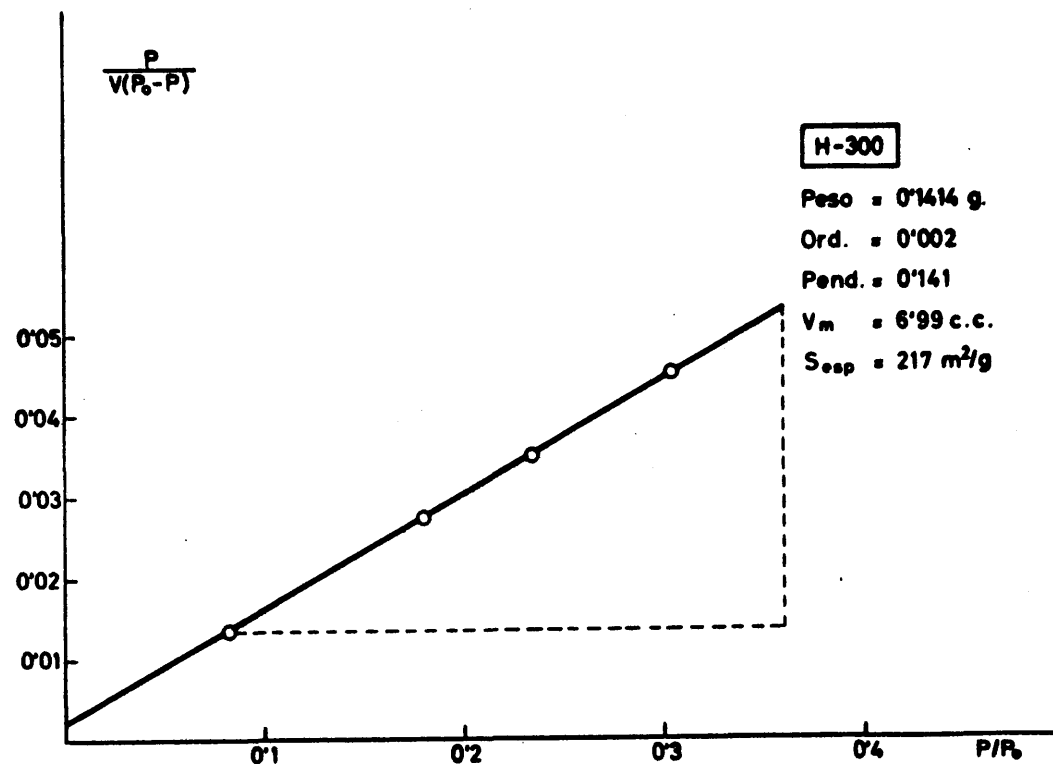


Figuras 33 y 34
 Superficies específicas de los catalizadores
 G.300 y G.650, determinadas con el aparato B.E.T.



Figuras 35 y 36

Superficies específicas de los catalizadores
 H.0 y H.200, determinadas con el aparato B.E.T.



Figuras 37 y 38
 Superficies específicas de los catalizadores
 H. 300 y H. 400, determinadas con el aparato B.E.T.

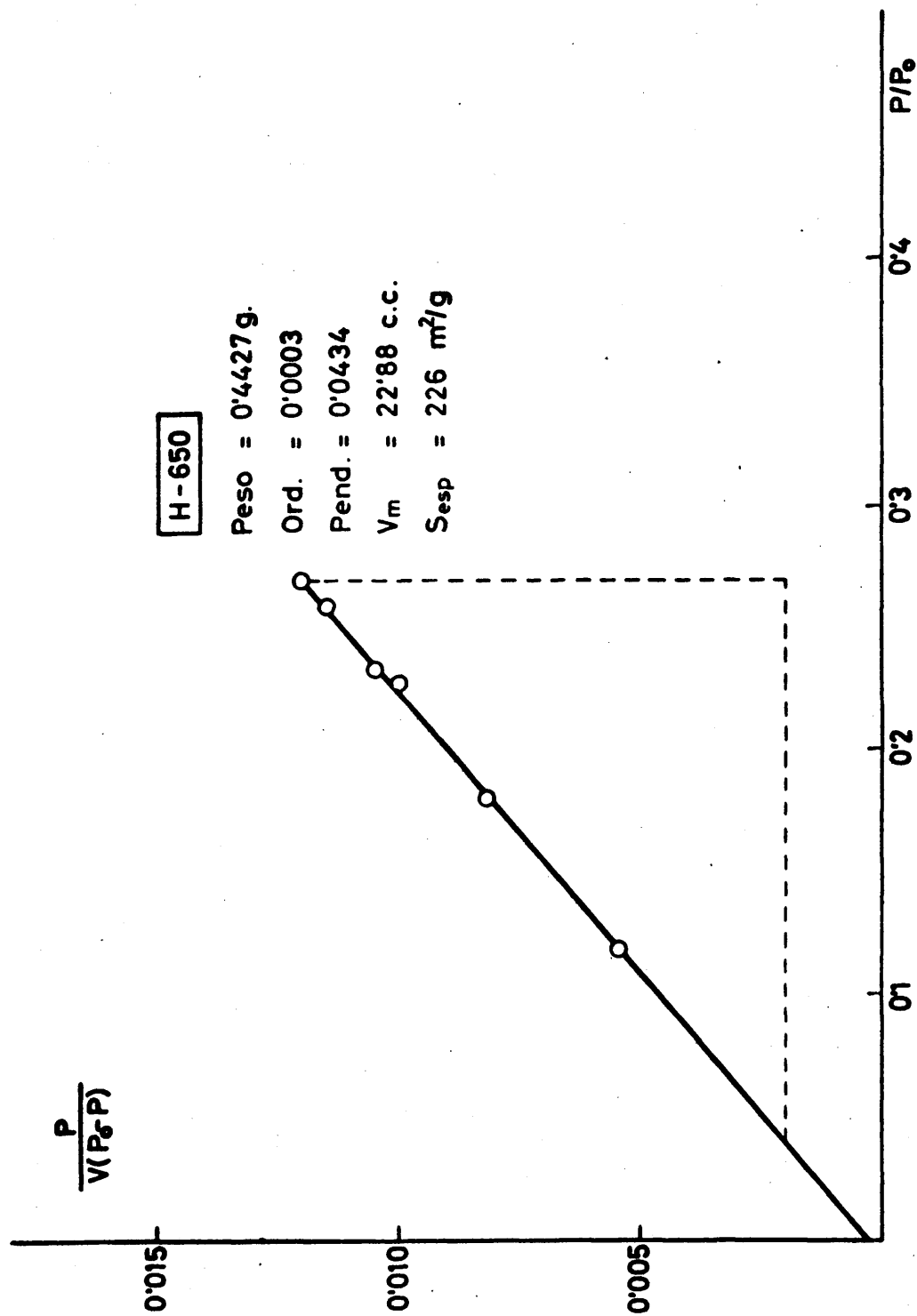


Figura 39.- Superficie específica del catalizador H.650, determinada con el aparato B.E.T.

II C. DETERMINACION DEL VOLUMEN TOTAL DE POROS

El volumen total de poros (V_p) de los fosfatos de aluminio se determina a través de sus densidades aparente (d_A) y real (d_R) mediante la expresión (II.16):

$$V_p = \frac{1}{d_A} - \frac{1}{d_R} \dots (II.16)$$

La primera se determina por picnometría con mercurio^(*) la segunda por medición con helio del volumen real de una cantidad determinada de catalizador.

1. DENSIDAD APARENTE

Como ejemplo de la técnica utilizada en la determinación de densidades aparentes se describen las medidas llevadas a cabo con el catalizador B.

En un picnómetro especial para sólidos muy porosos (figura 40), previamente tarado vacío y con mercurio, se introducen 6.8445g del catalizador desecado a 120-150° durante 4 horas. El aparato se conecta por su parte superior a la línea de vacío y se aspira mercurio por la inferior hasta que se llena la ranura de la llave y su conducto respectivo; durante la operación

(*) La utilización de mercurio como líquido picnométrico se basa en las ventajas derivadas de su elevada tensión superficial -480 dinas/cm frente a vacío-, que le impide acceder a los poros del sólido. Por otra parte, su gran densidad es causa de una relación masa/volumen muy satisfactoria para determinaciones volumétricas.

ha de eliminarse toda burbuja de aire ocluida. El aire contenido en los poros de la muestra se evacua manteniendo el vacío durante 20-30 minutos después de cerrada la llave inferior. Transcurrido este tiempo se permite la entrada lenta del mercurio hasta que el nivel de éste supera en unos 5 mm el enrase del capilar; el picnómetro, ya a la presión

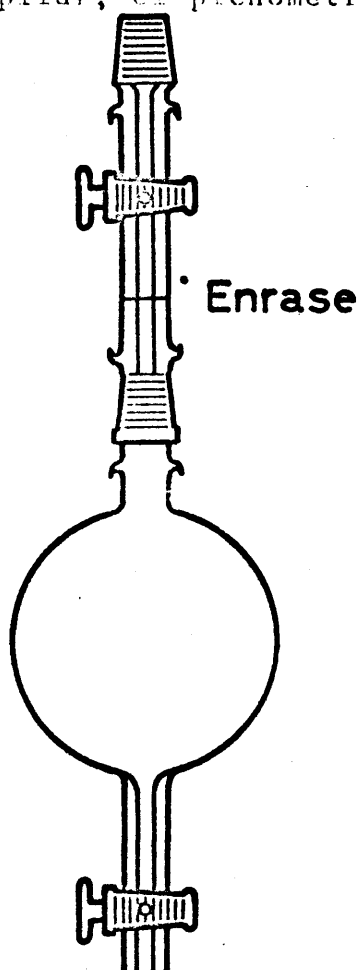


Figura 40

Picnómetro para sólidos porosos.

atmosférica, se enrasa definitivamente con ayuda de la llave C, se pesa y se lee la temperatura del mercurio para conocer su densidad en las condiciones de la experiencia.

Los valores de las magnitudes medidas se resumen en la tabla VIII, a la que siguen los cálculos correspondientes

Tabla VIII

Picnometría con mercurio del catalizador B

Catalizador (g) P_1	Picnómetro (vacío (g))	Picnómetro más catalizador (g)	Catalizador (g) P_1
6.8445	40.1222	46.96667	6.8445
Mercurio que llena el pic nómetro (g). P_2	Mercurio que llena el picnó- metro con cataliza- dor (g). P_3	Temperatura mercurio (°C).	Densidad del mercurio. d
231.5056	142.3829	31.2	13.5186

Volumen aparente..... $V_A = \frac{P_2 - P_3}{d} = 6.7405 \text{ cm}^3$

Densidad aparente..... $d_A = \frac{P_1}{V_A} = 1.015 \text{ g/cm}^3$

2. DENSIDAD REAL

La densidad real de los catalizadores se determina en el aparato de adsorción B.E.T. descrito en la sección II. B de este capítulo, utilizando helio -sustancia que no se adsorbe- como gas de experiencia. Si se determina en estas condiciones el volumen (V_1) de un portamuestras vacío y, a continua-

ción, el volumen (V_2) del mismo conteniendo un peso (p) conocido de catalizador, la densidad real viene dada por la expresión.

$$d_R = \frac{P}{V_1 - V_2}$$

En las tablas IX y X se resumen los valores hallados en el caso del catalizador y a continuación se realizan de modo abreviado los cálculos correspondientes.

Tabla IX

Densidad real del catalizador B: volumen del portamuestras

Determinación	P _{helio} (mmHg)	P _{corr.} (mmHg)	Vol helio (CN) en portamuestras	t(°C)
1	176.3	175.6	2.96	27.2
2	362.0	360.6	6.05	27.2
3	615.0	612.5	10.32	27.2

Aplicando la ley de gases ideales:

$$\begin{aligned}
 \text{D.1} \quad \dots & \quad \frac{V_1 \times 175.6}{300.4} = \frac{2.96 \times 760}{273.2} \quad V_1 = 14.08 \text{ cm}^3 \\
 \text{D.2} \quad \dots & \quad \frac{V_2 \times 360.6}{300.4} = \frac{6.05 \times 760}{273.2} \quad V_2 = 14.04 \text{ cm}^3 \\
 \text{D.3} \quad \dots & \quad \frac{V_3 \times 612.5}{300.4} = \frac{10.32 \times 760}{273.2} \quad V_3 = 14.08 \text{ cm}^3
 \end{aligned}$$

Como volumen de portamuestras vacío se toma $V=14.08\text{cm}^3$.

Tabla X
Densidad real del catalizador B: volumen de portamuestras
con sólido (1.5924g).

Determinación	P _{helio} (mmHg)	P _{corr.} (mmHg)	Vol. helio (CN) en el sistema.	t(°C)
1	174.3	173.6	3.08	27.2
2	356.0	354.6	6.25	27.2
3	577.6	575.5	10.22	27.2

Según la ley de los gases ideales:

$$\begin{array}{lcl}
 \text{D.1} \quad \dots & \frac{V_1' \times 173.6}{300.4} = \frac{3.08 \times 760}{273.2} & V_1' = 14.83 \text{ cm}^3 \\
 \text{D.2} \quad \dots & \frac{V_2' \times 354.6}{300.4} = \frac{6.26 \times 760}{273.2} & V_2' = 14.76 \text{ cm}^3 \\
 \text{D.3} \quad \dots & \frac{V_3' \times 575.5}{300.4} = \frac{10.22 \times 760}{273.2} & V_3' = 14.84 \text{ cm}^3
 \end{array}$$

Volumen medio a considerar $V' = 14.81 \text{ cm}^3$

La densidad real en las condiciones de la expresión
-27.2°C y 707 mm. de mercurio- es, por consiguiente:

$$d_R = \frac{P}{V' - V} = \frac{1.5924}{14.81 - 14.08} = 2.17 \text{ g/cm}^3$$

3. VOLUMEN DE POROS DEL CATALIZADOR

Se calcula a partir de las densidades aparente y real de acuerdo con la expresión (II-16). En consecuencia:

$$V_p = \frac{1}{1.02} - \frac{1}{2.17} = 0.520 \text{ cm}^3$$

En la tabla XI se recogen los valores de las densidades y del volumen de poros de todos los catalizadores estudiados.

Tabla 11

Catalizador	Densidades(g/cm ³)		Volúmenes de poros (cm ³)	
	Aparente	Real	de densi- dades	de isothermas de adsorción- desorción(*)
A	1.02	2.37	0.55 ₉	0.620
A envejecido 22m.	1.02	2.25	0.43 ₆	0.605
A.1(1.20% de C)	2.17	2.17	0	0.0049 ₂
A.2(1.80% de C)	2.18	2.18	0	0.0035 ₅
A.5(1.60% de C)	2.10	2.14	0.00 ₉	0.010 ₆
B	1.19	2.27	0.41 ₈	0.964
B envejecido 14m.	1.23	2.26	0.37 ₀	0.841
B.1	1.13	1.88	0.35 ₃	0.350
B.2	0.93	3.01	0.71 ₀	0.745
C	2.50	2.54	0.00 ₇	0.172
D	2.45	2.51	0.01 ₀	0.556
E.650	1.03	2.31	0.53 ₇	0.606
F	0.878	2.05	0.56 ₄	0.520
G.650	1.05	2.51	0.00 ₅	—

(*) Su determinación se describe en el capítulo IV de esta me
moria, dedicado al estudio de los sistemas porosos presente
tes en los catalizadores.

II. D. RELACIONES ENTRE EL METODO DE SINTESIS DE LOS CATALIZADORES Y SU NATURALEZA.

El método de preparación de los fosfatos de aluminio ejerce una influencia notable en la superficie específica que éstos adquieren. Entre los factores más destacados cabe señalar la *naturaleza del reactivo gelificante*: los obtenidos por precipitación con óxido de etileno (A, B, E y H) poseen un área superficial notablemente superior a los que se separan con otras bases. No obstante, la proporción de reactivo no es crítica; el catalizador A, preparado con sólo el 65 por ciento del óxido de alqueno utilizado en el caso de B, posee un área superficial sensiblemente igual a la de éste. La sustitución del citado oxirano por otros éteres -por ejemplo dioxano (catalizador D)- a parte de no hacer precipitar espontáneamente al gel, hace disminuir de modo notable la superficie del material obtenido. A resultados análogos se llega actuando en presencia de otros agentes de gelificación (acetona en solución concentrada, hidróxido potásico, hidróxido amónico, etc.). Interesa destacar en este sentido que la precipitación con amoníaco a pH controlado ($4 < \text{pH} < 8$) conduce a geles -compuesto F, a pH 7'9- cuya superficie específica ($156 \text{ m}^2/\text{g}$ en el compuesto F) es superior a la que poseen muchas de las alúminas utilizadas habitualmente como catalizadores de craqueo ($130-140 \text{ m}^2/\text{g}$).

La influencia del agente de precipitación se hace sentir asimismo en las características de los sistemas porosos con que se obtienen los compuestos. Puede observarse que los separados con dioxano y acetona -catalizadores D y G, respectivamente- poseen una densidad y un volumen de poros muy semejantes a los determinados en los fosfatos de aluminio comerciales -compuesto C-; estos reactivos no conducen, por consiguiente, a geles de textura comparable a los obtenidos con

óxido de etileno o hidróxido amónico.

El grado de envejecimiento de los catalizadores a la temperatura ambiente es poco importante. Si el área superficial de los compuestos obtenidos con óxido de etileno decrece en un 15-20 por ciento en períodos de 20-22 meses, lo que resulta de la precipitación con hidróxido amónico sólo lo hace en un 10 por ciento; las superficies específicas alcanzadas permanecen ya invariables en el tiempo aún después de dos operaciones consecutivas de craqueo con sendas generaciones intermedias del catalizador por eliminación en corriente de oxígeno del carbono depositado sobre su superficie (Capítulo VI, Actividad catalítica).

La influencia de la temperatura de calcinación varía con la preparación del catalizador. La superficie específica de los obtenidos por gelificación con óxido de etileno -sin lavado con alcohol isopropílico, serie H- crece con la temperatura hasta los 200°C, disminuye para valores superiores de ésta y vuelve a alcanzar cifras que exceden los 200m²/g a 650-700°C. Por el contrario, los fosfatos de aluminio precipitados con el sistema acetona-alcohol isopropílico -serie G- que muestran entre 200 y 300°C un área superficial discreta, se tornan muy compactos a temperaturas comparables a los de craqueo (650°C).

Por último, los fosfatos de aluminio gelificados son especialmente sensibles al depósito de carbón: basta un contenido, de carbón superficial del orden del 2 por ciento para que su superficie específica y el volumen de sus sistemas porosos desciendan a valores inaprovechables. No obstante, se ha indicado ya que se regeneran con facilidad sin que existan pérdidas de área superficial después de repetidas operaciones en este sentido.

III

NATURALEZA, TAMAÑO Y DISTRIBUCION DE POROS

III. A INTRODUCCION

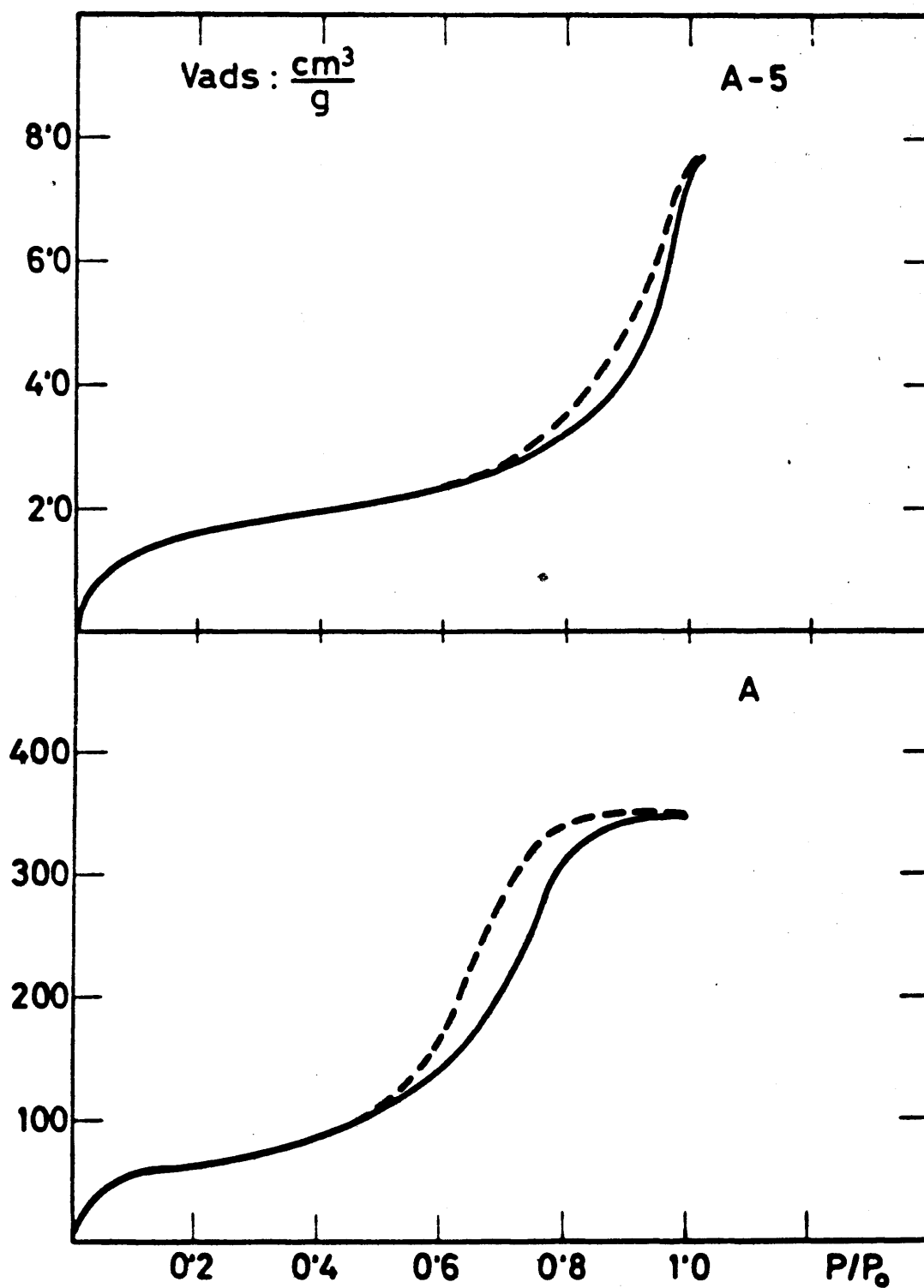
Aunque la superficie específica de los catalizadores heterogéneos expresa el área de éstos accesible a los reaccionantes, el conocimiento de posibles superficies internas del material derivadas de la existencia de grietas, cavidades, etc., encierra asimismo notable interés. La elucidación de la estructura de los sistemas porosos presentes en gran variedad de catalizadores ha promovido destacados avances en el conocimiento de su actividad catalítica.

Los métodos aplicados a la determinación de la estructura íntima de materiales porosos son de índole muy diversa. Entre los más utilizados, cabe destacar:

(a) Métodos directos. En el caso de sustancias SECCIONALES, sus poros pueden ser medidos por calibración, con ayuda de técnicas ópticas o por microscopía electrónica. Las determinaciones de Gilrisch y Taylor (48) en coque metalúrgico y los estudios de Juzkariovich y Radushkevich (49) en tipos especiales de carbones responden a la metodología antes citada. Por otra parte, la evaluación de poros por difracción de rayos X -utilizada extensamente por Briscoe y Warner (50), Jemkell y Fankuchen (51), Kratky y Porod (52) y Fowrned y Curmer (53)- es aplicable de preferencia a sólidos coloidales y permite elaborar modelos representativos de dichos sistemas.

(b) Métodos basados en la adsorción-desorción de gases. Son los más ampliamente utilizados en el dominio de la catálisis heterogénea; tanto el volumen de poros como su distribución en tamaños pueden ser obtenidos mediante el análisis de las isotermas de adsorción-desorción del material.

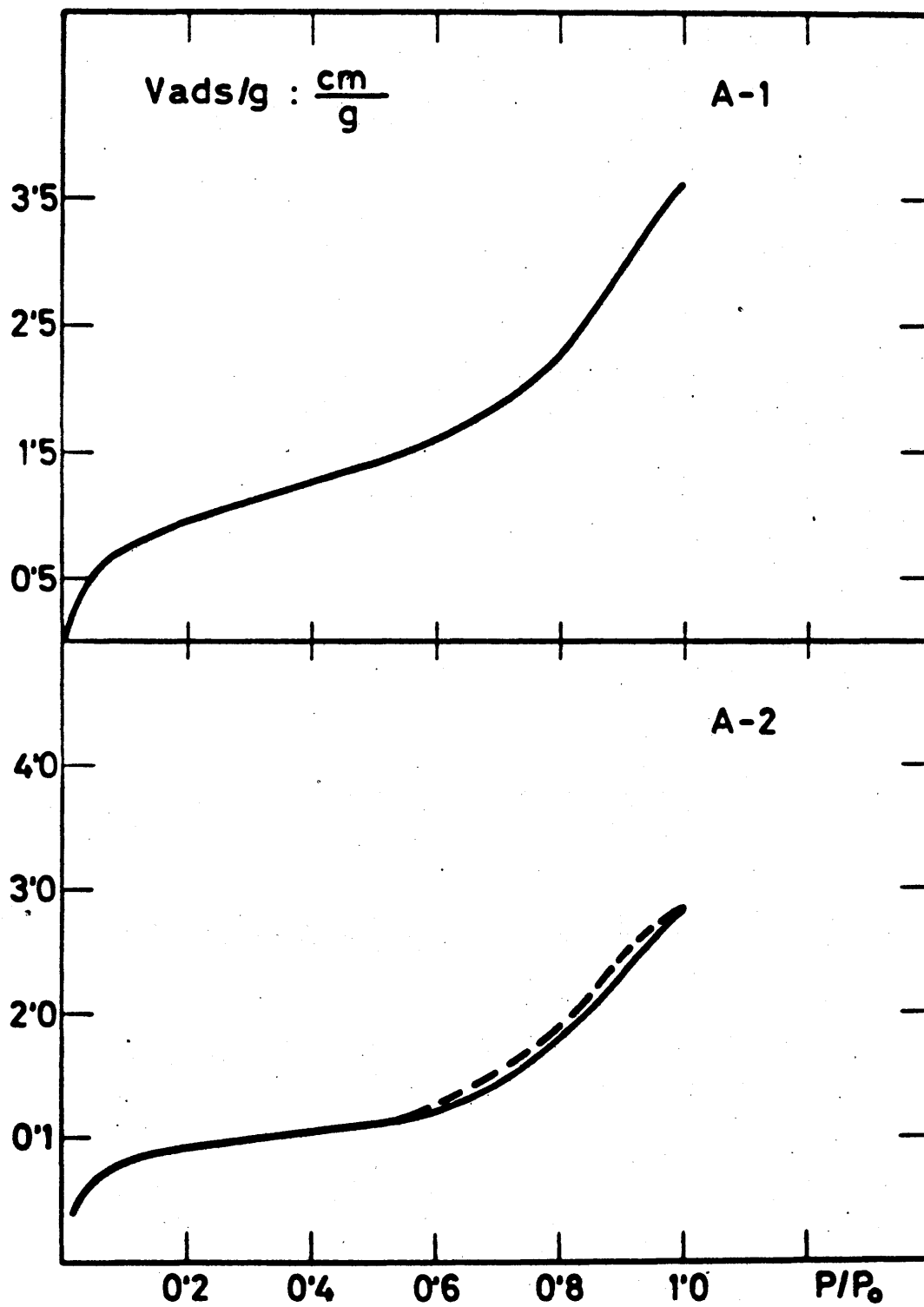
En relación con estos últimos -bases de nuestro estudio-, el volumen total de poros de una sustancia puede



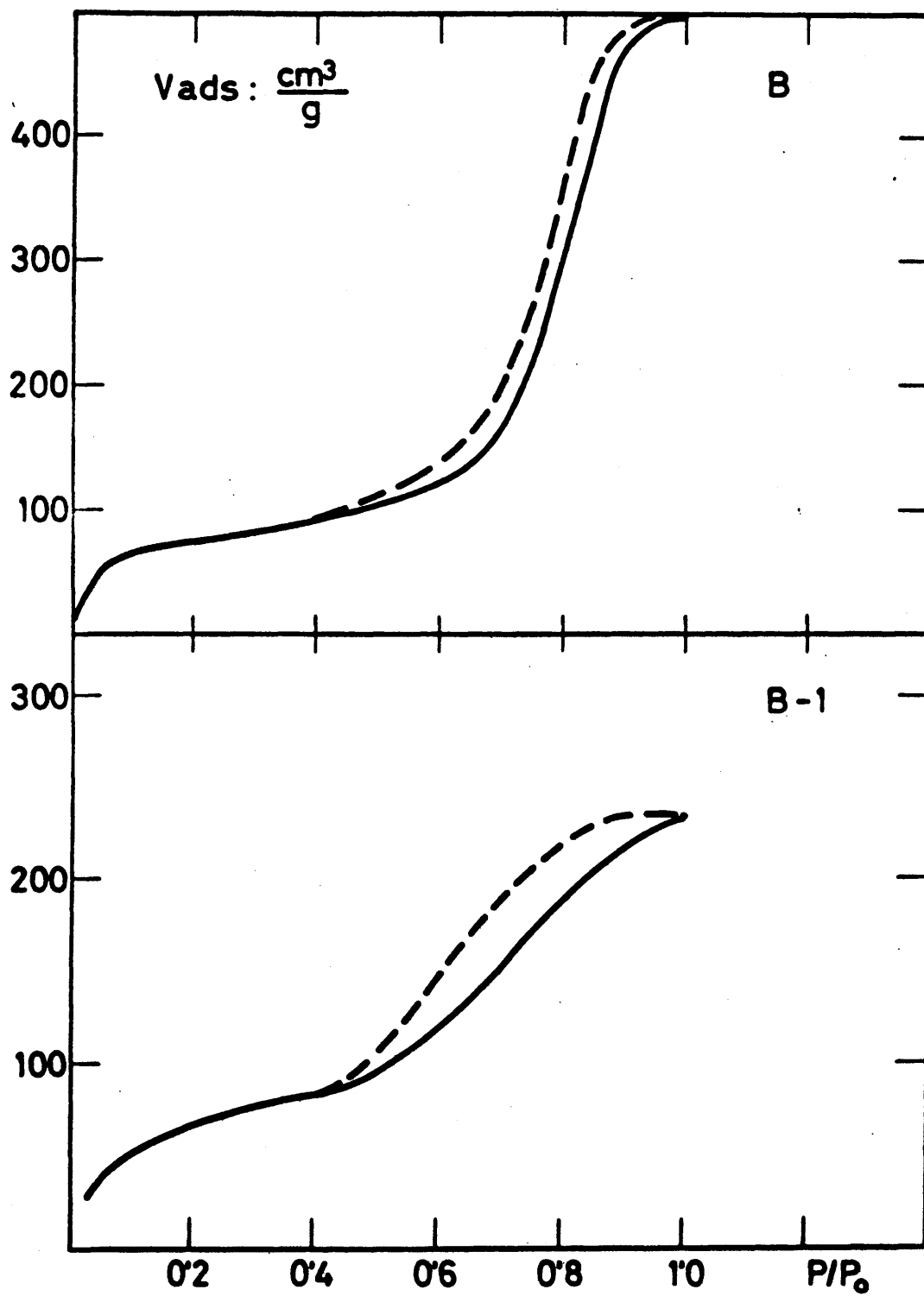
Figuras 41 y 42

Isotermas de adsorción-desorción
de los catalizadores A.5 y A.

— Rama de adsorción. ---- Rama de desorción.



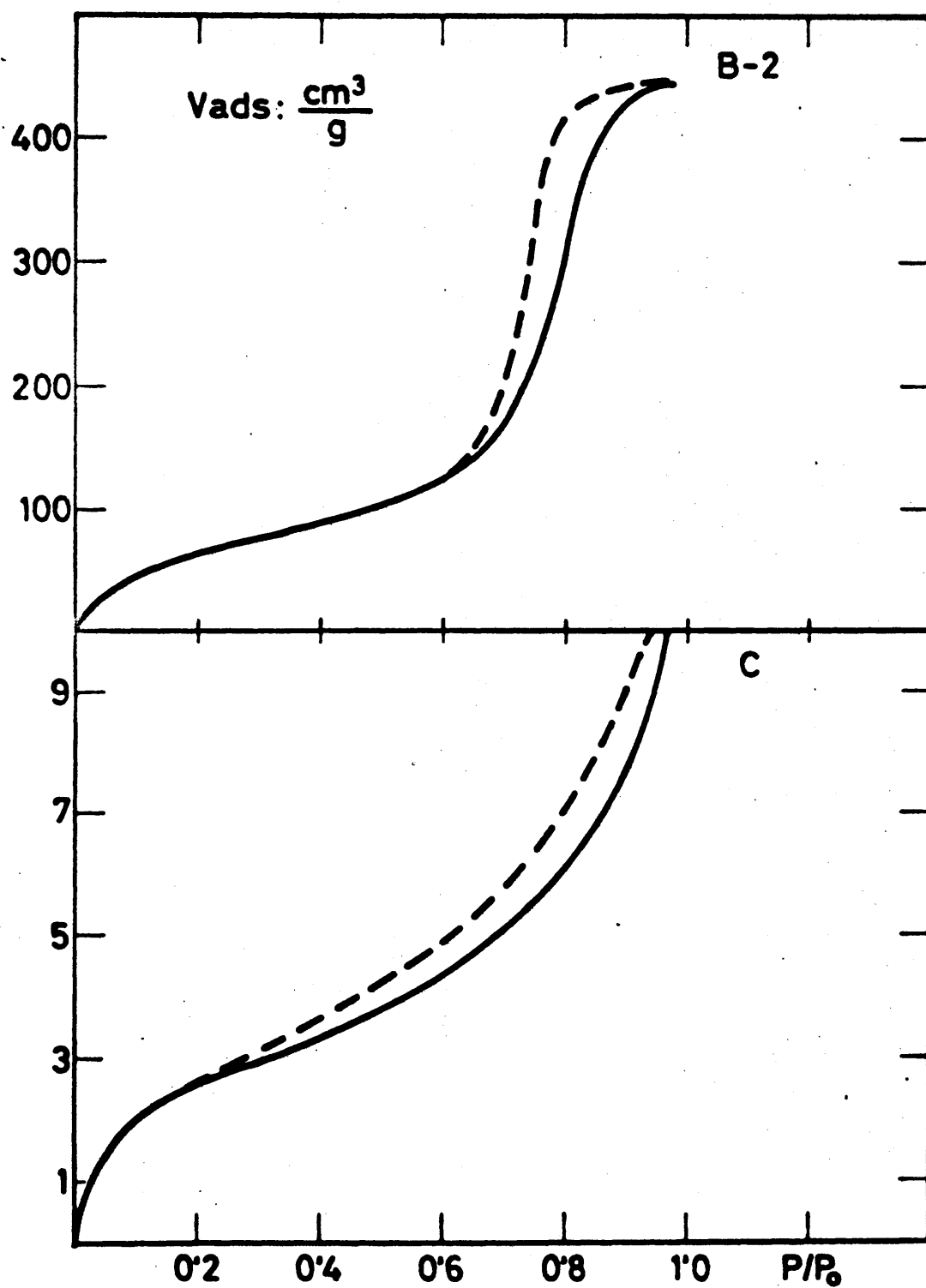
Figuras 43 y 44
Isotermas de adsorción-desorción de
los catalizadores A.1 y A.2
—— Rama de adsorción.
----- Rama de desorción.



Figuras 45 y 46

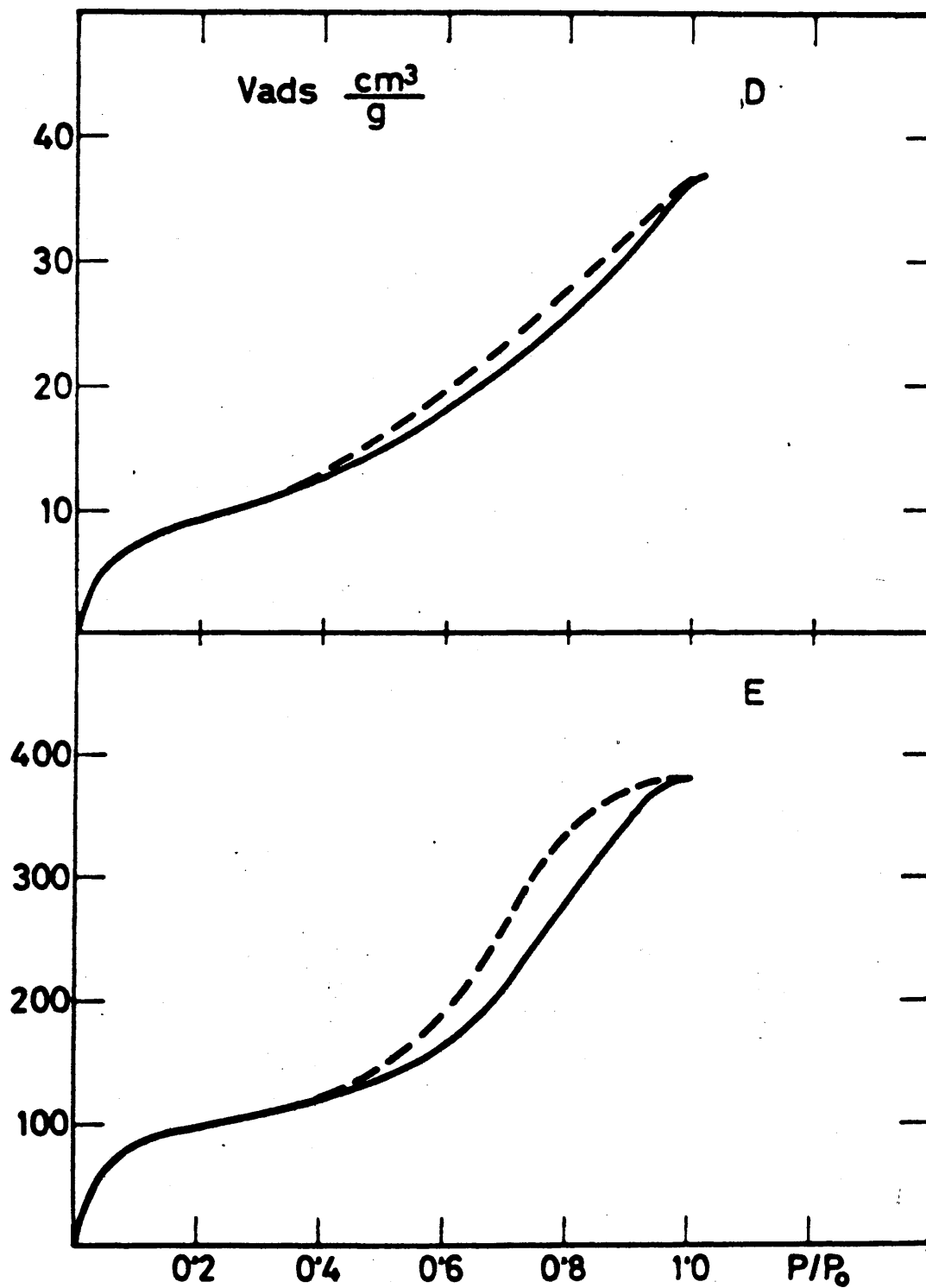
Isotermas de adsorción-desorción de
los catalizadores B y B.1

— Rama de adsorción. ---- Rama de desorción.



Figuras 47 y 48
Isotermas de adsorción-desorción de los
catalizadores B.2 y C

———— Rama de adsorción.
----- Rama de desorción.



Figuras 49 y 50

Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores D y E.

— Rama de adsorción. ---- Rama de desorción.

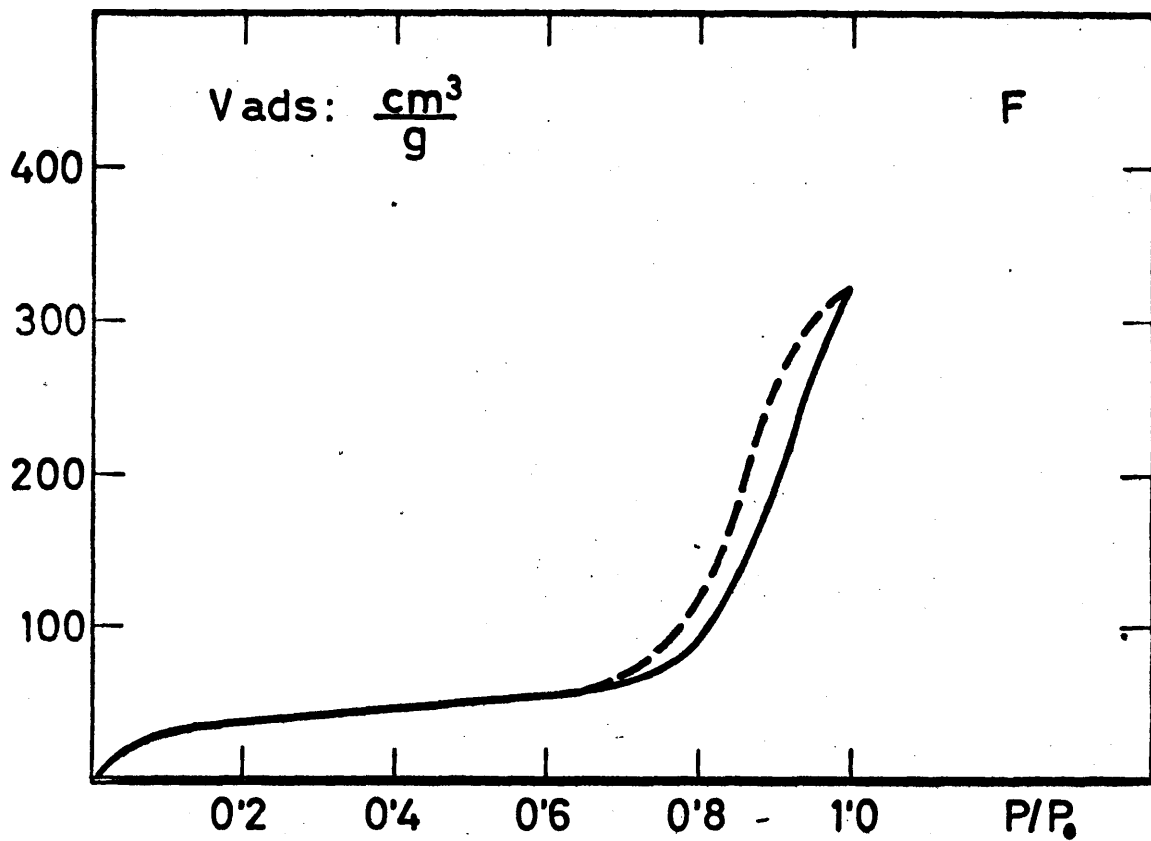


Figura 51
Isoterma de adsorción-desorción
del catalizador F.

———— Rama de adsorción.
----- Rama de desorción.

determinarse a partir del volumen de un gas(*), adsorbido a la presión de saturación. En estas condiciones, si el tamaño de los poros no es excesivamente grande, el volumen de éstos por gramo de adsorbente (V_p) es igual al volumen de gas adsorbido.

$$V_p = \frac{V_s \cdot M}{M_v \cdot d_A} \quad (\text{III-1})$$

En la expresión (III-1) V_s es el volumen de gas adsorbido por gramo de adsorbente, M el peso molecular, M_v el volumen molecular y d_A la densidad de la fase adsorbida; como valor de esta última suele tomarse la densidad del adsorbato licuado a la misma temperatura. Para los casos en que se utiliza nitrógeno como gas de experiencia, Lange (54) asigna un valor $d_A = 0.808$ a la densidad de este gas en estado líquido a su temperatura de ebullición.

Los cálculos sobre distribución de tamaño de poros suelen basarse en el estudio de las isotermas de adsorción-desorción de un gas -de ordinario nitrógeno- sobre el material poroso en estudio; por cuanto el equilibrio termodinámico es más perfecto en los estados que representa la rama de desorción(*), en el tratamiento matemático del problema se utilizan los valores que suministra esta última.

(*) La utilización del nitrógeno como gas de experiencia conduce a los resultados más satisfactorios.

(*) Completada la fase de adsorción del gas por el catalizador, el progresivo decremento de la presión de aquél induce la desorción. La cantidad de gas desorbida en cada caso y la presión de equilibrio resultante permiten construir la isoterma de desorción que, para presiones superiores a 0,3, queda por encima de la línea de adsorción correspondiente (figs. 41 a 51).

En la desorción, la presión del gas adsorbido comienza a decrecer desde el punto de saturación -final de la rama de adsorción-; al disminuir la presión de vapor sobre el menisco cóncavo que muestra el líquido condensado en las grietas capilares, sus moléculas se evaporan con más lentitud que si se hallasen en el seno de una masa líquida. Este descenso de la presión de vapor puede expresarse mediante la ecuación de Kelvin (III-2) en la que p es la presión experimental, p_s la de saturación, σ la tensión superficial del adsorbato, V el volumen molar del mismo, τ el ángulo de contacto, r el radio de curvatura del menisco, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta de trabajo.

$$\ln \frac{p}{p_s} = - \frac{2\sigma V \cos \tau}{rRT} \quad (\text{III-2})$$

Con base en la ecuación de Kelvin se han desarrollado numerosos métodos de determinación de la distribución del tamaño de poros. Anderson (55), en 1914, admite la estructura cilíndrica de éstos, supone que el ángulo de contacto τ en (III-2) es cero e identifica el radio de curvatura r con el radio de los poros. De acuerdo con estos supuestos, si se admite que, para algunos puntos de la isoterma de desorción, todos los poros de radio inferior a r -calculado a partir de la ecuación de Kelvin- están ocupados por vapor condensado, la derivada de la curva que se obtiene al representar el volumen de poros de radio r frente al propio r proporciona la frecuencia de distribución de tamaños de poros en un volumen base. El método sólo conduce a resultados satisfactorios cuando se aplica a poros de pequeño tamaño; en la bibliografía (56) se describen mejoras del mismo que permiten obtener resultados más exactos.

Otros procedimientos de medida de la distribución de poros -basados asimismo en la ecuación de Kelvin- suponen que todo el gas adsorbido se halla condensado en los capila-

res del sólido. Si bien esta hipótesis permite interpretar la adsorción en sólidos no porosos, parece probado que la presencia de adsorbato en los poros no se debe únicamente a la citada condensación capilar: en numerosas ocasiones gran parte del gas adsorbido se encuentra como tal en las paredes de los poros. Los métodos de Shull (57), Oulton (58), Barret, Joyner y Halenda (59), Wheeler (60) y Lippens Linsen y de Boer (61) representan distintos desarrollos del concepto anterior y conducen a resultados especialmente satisfactorios.

En general, el tratamiento cuantitativo de sistemas porosos exige fijar de antemano la estructura fundamental de los poros objeto de estudio^(*). Por cuanto nuestras investigaciones se han basado en los métodos de Barret, Joyner y Halenda (59) para poros cilíndricos y de Innes (62) -modificado por Lippens, Linsen y de Boer (63)- para poros "slit-shaped" o en platos paralelos, nos referimos seguidamente al detalle de ambos puntos de vista.

a) Sistemas porosos cilíndricos.

El tratamiento de estos sistemas según Elliot, Barret, Joyner y Halenda (59) tiene como precedente inmediato la teoría de Wheeler (64): un complemento de la formulada por Brunnaner. Emmett y Teller (65) sobre adsorción multimolecular y condensación capilar que puede resumirse en la ecuación

$$V_s - V = \pi \int_{r_{p_u}}^{\infty} (r-t)^2 L(r) dr$$

En ella V_s y V representan los volúmenes de gas adsorbidos a la presión de saturación y a la presión p de trabajo respectivamente; $L(r)dr$ es el volumen total de poros cuyo radio está comprendido entre r y $r+dr$; r_{p_u} expresa el radio crítico -esto es, el radio de los poros mayores com-

pletamente cubiertos por el adsorbato líquido a la presión p - y t es el "espesor multimolecular", considerado de ordinario hasta la citada presión p . Suponiendo con Wheeler, que el radio de los poros es la suma del "espesor multimolecular" (t) -calculable mediante la teoría Brunnauer, Emmett y Teller (65)- y el radio de Kelvin, la distribución del volumen de poros sigue una curva maxwelliana o gaussiana.

Mediante un análisis detallado de los fenómenos de desorción, Barret, Joyner y Halenda (59) concluyen que en un sistema de poros cilíndricos -de "fondo abierto"- la totalidad de ellos se encuentra en el mismo estado frente a los cambios de presión relativa del adsorbato: la diferencia entre esta presión relativa y la unidad, cuando todos los poros están cubiertos por líquido es de orden infinitesimal. Si el poro de mayor tamaño posee un radio r_{p1} , la capa de moléculas adsorbidas en su superficie muestra el "espesor estático" t_1 . En el interior de esta capa físicamente adsorbida se encuentra el "orificio capilar" de radio r_k desde el que se produce la evaporación -desorción- cuando disminuye p/p_0 (figura 52). En estas condiciones de equilibrio, la relación entre el volumen del poro, V_{p1} , y el volumen del "orificio capilar", V_k , es la siguiente:

$$V_{p1} = V_{k1} \frac{r_{p1}^2}{r_{k1}^2} \quad (\text{III-3})$$

Como en la expresión (III-3) V_{k1} no es conocido, la obtención de datos de modo sencillo exige disminuir (p/p_0), a un valor menor (p/p_0)₂; ello se logra por desorción de un volumen determinado de gas, V_1 . La reducción de la presión relativa implica no sólo la evacuación del gas condensado en los grandes poros sino también la reducción del espesor (t_1) de la capa físicamente adsorbida por la muestra. Como consecuencia de estos fenómenos, la expresión (III-3) puede escribirse en la forma

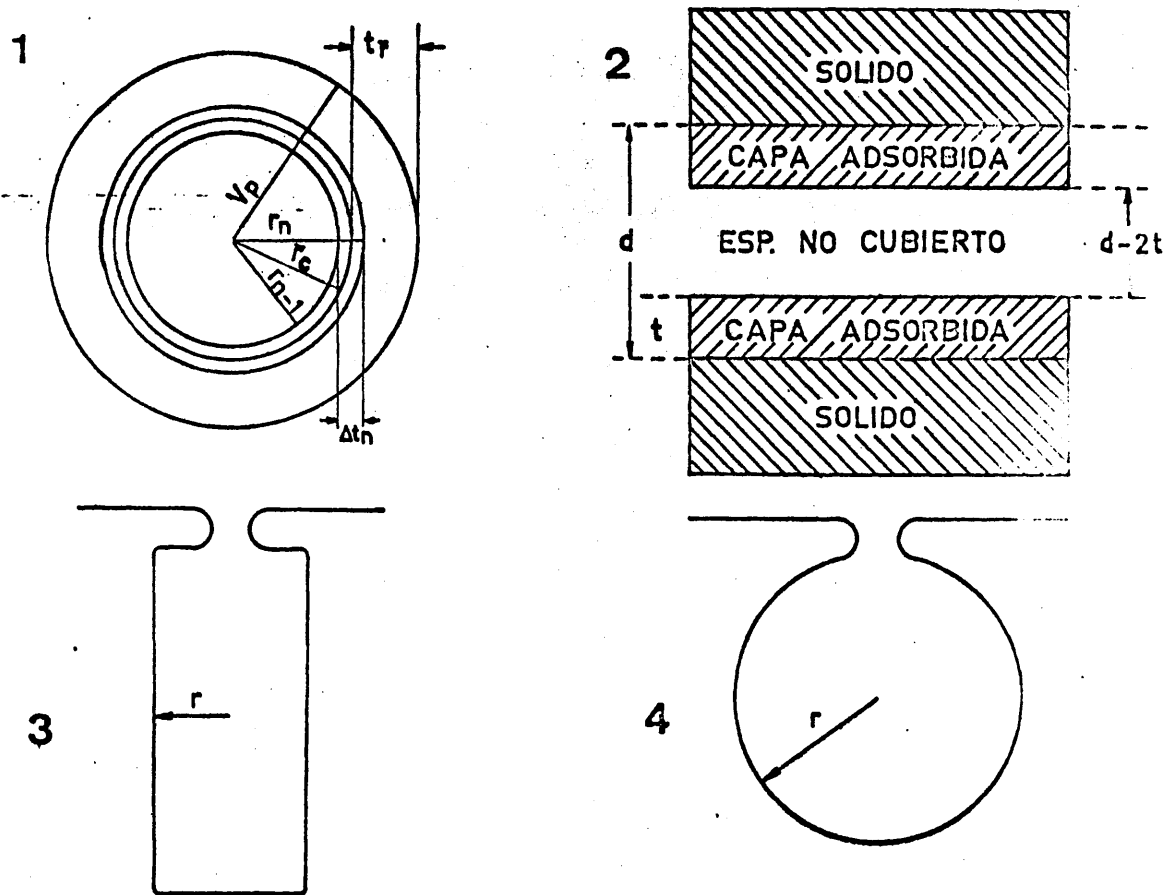
$$V_{p_1} = R_1 V_1$$

en la que

$$R_1 = \frac{r_{p_1}}{(r_{k_1} + t_1)^2}$$

y V_1 es el volumen de gas adsorbido.

(*) Los estudios sobre sistemas porosos hacen referencia a tres tipos fundamentales de poros (fig. 52): Cilíndricos y esféricos, "slit-shaped" -platos paralelos- e "ink-bottle" o "cuello de botella". Estos últimos a su vez pueden ser cilíndricos y esféricos. La decisión sobre el tipo de poros presentes en un catalizador heterogéneo se realiza con base en las características de las isothermas de adsorción-desorción como se indica en el apartado VI de este mismo capítulo.



TIPOS DE POROS

Figura 52

Tipos de Poros:

1. Cilíndrico (Corte transversal)
2. "Slit-shaped"
3. "Ink-bottle" cilíndrico
4. "Ink-bottle" esférico

Al aplicar el razonamiento anterior a la determinación del volumen del segundo poro -mediante disminución de $(p/p_0)_2$ a $(p/p_0)_3$ - se observa que el volumen del líquido de sorbido procede no sólo del poro en estudio sino que es liberado también a expensas de una nueva disminución de espesor de la capa físicamente adsorbida en el primer poro. Si se designa por $V_{\Delta t_2}$ el volumen liberado en este "adelgazamiento", el volumen V_{p_1} puede deducirse asimismo de la ecuación (III-4) en la que $R_2 = r_{p_1}^2 / (r_{k_2} + t_2)^2$.

$$V_{p_1} = R_2 (\Delta V_2 - V_{\Delta t_1}) \quad (\text{III-4})$$

Del esquema representado en la figura 52 se deduce, por otra parte:

$$V_{\Delta t_2} = L_1 (r_{k_1} + \Delta t_1 + \Delta t_2)^2 - L_1 (r_{k_1} + \Delta t_1)^2 \quad (\text{III-5})$$

En esta ecuación L_1 expresa la extensión del primer poro.

Aunque $V_{\Delta t_2}$ puede evaluarse con relativa facilidad utilizando la ecuación (III-5) cuando la disminución de espesor se produce en las paredes de un solo poro, su generalización a un gran número de éstos exigiría la aplicación de un esquema de cálculo de muy difícil realización.

Con objeto de obviar dificultades, la expresión (III-6) equivalente a la anterior $-Ac_1$ representa el área media de la que se desorbe el gas no condensado-, puede generalizarse a una cualquiera de las fases o peldaños de una desorción escalonada en la forma (III-7)

$$V_{\Delta t_2} = \Delta t_2 \cdot Ac_1 \quad (\text{III-6})$$

$$V_{\Delta t_n} = t_n \sum_{j=1}^{n-1} A_{c_j} \quad (\text{III-7})$$

el $V_{\Delta t_n}$ representa la suma de las áreas medias de los poros no ocupados.

Al generalizar la expresión (III-4) y sustituir en ella el valor de t_n obtenido en (III-7) resulta una ecuación - III-8 - que expresa de modo cuantitativo el

$$V_{p_n} = R_n \cdot \Delta V_n - R_n \cdot \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A_{c_j} \quad (\text{III-8})$$

modelo de sólido poroso elaborado en las consideraciones precedentes y, por otra parte, constituye una base satisfactoria porque, si A_c no es constante para un volumen cualquiera de poro evacuado, varía escalonadamente cada vez que decrece p/p_o . En lo que se refiere a la magnitud A_p -área de cada uno de los poros-, es una constante que puede ser calculada a partir del volumen de aquellos mediante la expresión (III-9) para determinar posteriormente las superficies acumuladas ΣA_p .

$$A_p = \frac{2V_p}{r_p} \quad (\text{III-9})$$

Cuando es factible hallar un método de determinación de ΣA_c a partir de ΣA_p , la expresión (III-8) constituye un medio muy satisfactorio de cálculo. En este sentido Barret y col. (59) han desarrollado el procedimiento que se indica seguidamente, basado en el supuesto de que todos los capilares de los que se elimina el adsorbato durante el período de disminución de la presión relativa, poseen un radio medio, \bar{r}_p igual a la media aritmética de los radios correspondientes a los valores extremos de

p/p_o .

En la figura 53 se representa de modo esquemático el cambio en el espesor (Δt_n de la capa físicamente adsorbida) en un poro de radio \bar{r}_p -previamente evacuado- durante la etapa de desorción de orden n . El radio capilar posee un valor inicial -antes de la desorción- r_{n-1} y un valor final r_n ; su magnitud media es \bar{r}_c .

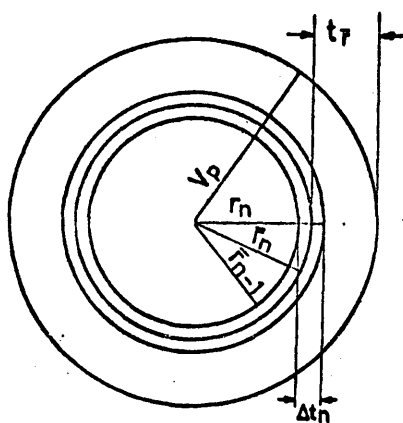


Figura 53

Cambio de espesor de la capa absorbida en un poro cilíndrico de radio \bar{r}_p , durante la etapa de desorción de orden n .

Si el capilar es concéntrico con el poro, el área media de aquel durante la desorción que da lugar a Δt_n posee un valor $A_p(\bar{r}_c/\bar{r}_p)$; por otra parte, se verifica asimismo que $\bar{r}_c = \bar{r}_p - t$, donde t es el espesor de la capa físicamente adsorbida para el valor correspondiente de p/p_o .

Si para simplificar la notación, se hace $c = \bar{r}_c/\bar{r}_p = (\bar{r}_p - t)/\bar{r}_p$, la expresión (III-7) puede escribirse en la forma:

$$V_{p_n} = R_n \Delta V_n - R_n \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} C_j \Delta p_j \quad (\text{III-10})$$

Esta ecuación proporciona una expresión práctica de determinación del volumen de un poro en función de su radio, con las dos únicas restricciones impuestas previamente:

(i) Que los poros sean cilíndricos, esto es, que los volúmenes del poro y del capilar estén relacionados por el cuadrado de sus diámetros o magnitud equivalente;

(ii) Que el adsorbato en equilibrio con la fase gaseosa sea retenido por el sólido poroso mediante una adsorción física en las paredes de los poros y por condensación capilar en el interior del que se ha denominado "volumen capilar".

La aplicación de (III-10) exige obtener previamente sendas relaciones funcionales entre p/p_o , r_k , y entre p/p_o a Δt . Los valores de r_k pueden calcularse mediante la ecuación de Kelvin (III-2), con la que se obtiene:

$$\log \frac{p}{p_o} = \frac{-2 V}{8.316 \times 10^7 \times 2.303 T r_k} - \frac{-4.14^*}{r_k} \quad (\text{III-11})$$

En la expresión anterior σ es la tensión superficial del nitrógeno líquido, V el v. molar del mismo gas, r_k el radio del capilar en centímetros y T la temperatura absoluta de trabajo.

En lo que se refiere a la expresión de t en función de la presión relativa, el cálculo puede realizarse por métodos gráficos consignados en la bibliografía (66). Aunque como base de nuestras evaluaciones iniciales, se han utilizado los valores de t tabulados por Lippens, Linsen y de Boer (67) para poros cilíndricos y "slit-shaped" en alúminas, posteriormente se ha realizado el cálculo completo de

* Otros autores dan un valor del factor ligeramente diferente a 4.14

t en función de p/p_0 para fosfatos de aluminio con poros en platos paralelos (apartado 4 en esta misma parte III).

Puesto que, como se ha indicado en párrafos precedentes, $r_p = r_k + t$, la "superposición" de ambas curvas proporciona la relación entre r_p y la presión relativa.

Con objeto de simplificar los cálculos, los autores del método han tabulado los valores de $R = \bar{r}_p^2 / (\bar{r}_k - \Delta t)^2$ como funciones de \bar{r}_p para distintos incrementos de radio de los poros: hasta 300Å en intervalos de 10Å, de 10 a 200Å en ped^o daños de 5Å y entre 7 y 25Å en incrementos de 1Å.

La determinación de $C = \bar{r}_c / \bar{r}_p$ para un volumen determinado de poro y cambio de presión relativa también definido, puede ilustrarse con el siguiente ejemplo. Supuesto un poro de radio $\bar{r}_p = 155\text{Å}$ -que incluye a todos los que poseen radios comprendidos entre 150 y 160Å-, la disminución de presión relativa, p/p_0 desde el valor de equilibrio de condensación capilar en un poro de 150Å hasta el correspondiente a un nuevo estado de equilibrio en un poro de 140Å, dicha variación de p/p_0 puede considerarse equivalente a la necesaria para evacuar todo el gas condensado capilarmente en un hipotético poro de $\bar{r}_p = 145\text{Å}$. En tal caso, puesto que $\bar{r}_p = 155\text{Å}$ y t es el espesor de la capa media adsorbida físicamente entre $r_{n-1}(150\text{Å})$ y $r_n(140\text{Å})$, los valores de t y \bar{r} obtenidos de las tablas - $r=145$, $t=16.79=17\text{Å}$ - permiten el cálculo de C ;

$$C = \frac{155-17}{155} = 0.89$$

Los límites entre los que varía C en la práctica que pueden obtenerse mediante repetidos razonamientos análogos al anterior- pueden derivarse de la gráfica representada en la figura 54.

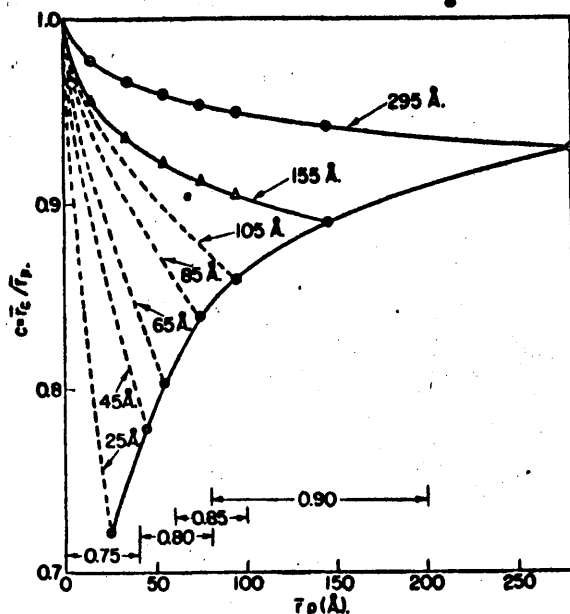


Figura 54

Variación de c con r_p para poros de
varios radios (59)

El factor de corrección $R_n \Delta t_n \Sigma A c_j$ de la fórmula (III-8) es prácticamente despreciable para todos los poros de radio superior a 165 Å; la corrección alcanza valores del 50% de $R_n \Delta V_n$ para radios de 35-40 Å y del 10% en poros de 35-40 Å de radio. Dentro de dicho factor, el término más importante es $\Sigma A c_j$ cuyo valor afecta de modo muy destacado los poros de menor tamaño.

Los autores del método han podido comprobar que la elección de un valor de C fijo para cada sólido determinado no ejerce apenas influencia en la computación del tamaño y distribución de poros del compuesto. Si se acepta la utilización de un C constante para cada adsorbente, el término $\Sigma A c$ de la ecuación (III-8) puede expresarse por $C \Sigma A p_j$; de este modo, dicha expresión (III-8) se transfor

ma en la siguiente, utilizada en las aplicaciones prácticas

$$V_{p_n} = R_n \Delta V_n - R_n C \Delta t \sum_{j=1}^{n-1} A_{p_j} \quad (\text{III-12})$$

del método. Las ventajas que derivan de emplear únicamente los valores de C múltiples de 0.05 es sólo aparente puesto que siempre es posible construir tablas con los valores de $R \Delta t C$ en función del radio medio del poro, \bar{r}_p , que proporcionan de modo inmediato el término de corrección de la expresión (III-12). En relación con lo anterior, se han tabulado los valores de $R \Delta t C$ correspondientes a $c=0.75$, $c=0.80$, $c=0.85$, $c=0.90$, para distintos \bar{r}_p relativos a otros tantos incrementos de p/p_o .

Es conveniente destacar que, aunque la ecuación (III-12) proporciona resultados sólo muy aproximados, reduce al mínimo los problemas de cálculo que exigiría resolver la aplicación estricta de la expresión (III-10), más rigurosa. El uso de la computación electrónica de datos ha hecho posible la utilización de esta última y la obtención de valores exactos de C para cada poro y cada cambio de presión relativa durante la fase de desorción.

Por cuanto, utilizando valores medios de C -según el método aproximado- resultan cifras muy concordantes con las que se derivan de aplicar el método de Brunnauer, Emmett y Teller (65) de medida de áreas, en nuestras investigaciones se ha adoptado dicho procedimiento aproximado; los resultados obtenidos acerca del volumen y distribución de poros pueden considerarse como suficientemente exactos. En los casos en que la superficie acumulada de los poros, obtenida al elegir un valor razonable de C , supera la obtenida por el procedimiento B.E.T., debe adoptarse otro valor de dicho parámetro -inferior en 0.05 unidades al anterior- y comprobar la concordancia entre ambos procedimientos: el

cálculo de la distribución de volumen de poros será correcto si el área obtenida a partir del tramo de isoterma de menor presión coincide sensiblemente con la superficie B.E.T.

Sin entrar en la consideración detallada del procedimiento que se sigue para computar el tamaño y distribución de poros -objeto del apartado 3 de este mismo capítulo-, puede señalarse que, ultimados los cálculos, la representación de $\Delta V_p / \Delta r$ frente a \bar{r}_p da las curvas de volumen de poro (algunos autores prefieren las curvas equivalentes obtenidas (66) al enfrentar a \bar{r}_p el cociente $\Delta V / \Delta r$). Las dificultades que pueden originarse en los errores de lectura del volumen gaseoso V , se evitan utilizando las gráficas de volúmenes de poros acumulados obtenidos al representar ΣV_p frente a r_p ; a partir de ellos pueden obtenerse valores suficientes de $\Delta V / \Delta r$ -como función de r - para un cálculo sencillo y correcto de la distribución. En ocasiones puede ser conveniente la elección previa del incremento de los radios (Δr): pequeño si el volumen de los poros cambia con rapidez y mayor si lo hace según variaciones de escasa ENTIDAD; sea cual fuere el entorno utilizado, el radio medio, \bar{r}_p , es siempre el valor medio de dicho intervalo.

B) Sistemas con poros en platos paralelos ("slit-shaped").

Los materiales estudiados por Innes (62) para el desarrollo de su teoría -geles de sílice y de alúmina- poseen estructura esferoidal. Como un espacio vacío entre esferas o entre cilindros es difícil de visualizar y, por otra parte, exigiría un tratamiento matemático muy complejo. Riess (67) ha propuesto una aproximación que consiste en suponer al sistema capilar como una entidad de platos paralelos separados por una distancia variable (figura 52).

La aplicación a estos sistemas de la ecuación de Kelvin (III-2) exige sustituir el radio de los poros por la pared de separación d y la energía libre superficial por la

que resulta al convertirse en gas saturado en gas a baja presión. La expresión resultante de estas sustituciones es la siguiente:

$$d-2t = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln \frac{p_0}{p}}$$

En ella, t es el espesor de la capa adsorbida, d la distancia máxima de separación entre platos para la que puede tener lugar condensación capilar a una presión relativa determinada, σ es la tensión superficial del nitrógeno líquido y p y p_0 las presiones de equilibrio y de saturación, respectivamente.

Si se sustituyen los valores dados por Barret, Joyner y Halenda (59) para el nitrógeno líquido, se obtiene la expresión (III-13)

$$d-2t = -4.14 \log(p/p_0) \quad (\text{III-13})$$

En un modelo de platos paralelos se verifica

$$X = V + At$$

en donde X es el líquido total adsorbido en centímetros cúbicos, V el volumen de poros (cm^3) completamente cubiertos por nitrógeno líquido y A el área superficial de poros no cubiertos totalmente, expresado en la misma unidad. Para pequeños incrementos puede escribirse (los símbolos con tilde representan valores medios de las magnitudes respectivas),

$$\Delta x = \Delta V + \bar{A} \Delta t + \bar{t} \Delta A \quad (\text{III-14})$$

y también,

$$\Delta V = -\frac{\bar{t} \Delta A}{2} \quad (\text{III-15})$$

Al sustituir en (III-14) este último valor y despejar V en la expresión resultante se obtiene la ecuación:

$$\Delta V = \frac{\bar{d}}{\bar{d} - 2\bar{t}} (\Delta x - \bar{A} \Delta t) \quad (\text{III-16})$$

Suponiendo que, al alcanzarse el valor máximo de p/p_o todos los poros están cubiertos, $X=V$ y $A=0$; la ecuación (III-16) constituye un buen procedimiento de cálculo de la distribución de tamaño de poros. Los incrementos medios de A entre los valores de presión relativa p/p_o , que el método exige considerar, pueden obtenerse por interpolación o extrapolación; no obstante, es ventajoso hacer uso de las expresiones aproximadas (III-17) y (III-18) en las que los subíndices indican el dominio de expresión relativa al que se aplican:

$$\Delta A_{(0.90 \text{ a } 0.85)} = \frac{\Delta x_{(0.90 \text{ a } 0.85)}}{d_{(0.85)}} \quad (\text{III-17})$$

$$A_{(0.85)} = A_{(0.90)} + \Delta A_{(0.90 \text{ a } 0.85)} \quad (\text{III-18})$$

Resultados más exactos, si bien con cálculos más complejos, pueden derivarse del empleo de la ecuación (III-19) especialmente satisfactoria.

$$\Delta A_{(0.90 \text{ a } 0.85)} = \frac{\Delta X_{(0.90 \text{ a } 0.80)}}{d_{(0.85)}} \frac{\Delta V_{(1.0 \text{ a } 0.9)}}{\Delta X_{(1.0 \text{ a } 0.9)}} \quad (\text{III-19})$$

Según Innes (62) el método es seguro para presiones relativas superiores a 0.3; en el dominio $0.3 > p/p_o > 0.2$ la exactitud es solo relativa y por debajo del último valor está sujeto a errores de cierta consideración.

El procedimiento descrito permite, por otra parte, calcular el área superficial de la sustancia problema a par-

tir de la distribución del tamaño de sus poros. En efecto, cuando V tiende a cero, A equivale a la superficie total y, en estas condiciones, la relación (III-20) proporciona el área específica. Los resultados obtenidos por esta vía con-

$$A = \frac{X}{t} \quad (\text{III-20})$$

cuerdan aceptablemente con los que se derivan del procedimiento de Brunnauer, Emmett y Teller (65). Dicha coincidencia permite comprobar asimismo la corrección de las curvas de distribución de tamaño de poros.

Otra base de cálculo de superficies específicas la constituye la ecuación (III-15) expresada de la siguiente forma:

$$A(\text{m}^2/\text{g}) = 2 \times 10^4 \int_0^{V_0} \frac{dV}{d} = 2 \times 10^4 \sum_0^{V_0} \frac{\Delta V}{d} \quad (\text{III-21})$$

En términos generales estos procedimientos de cálculo de superficies a partir de las características de los sistemas porosos son menos satisfactorios que los basados en la adsorción de una capa monomolecular (B.E.T.); la necesaria interpolación de datos entre $d=0$ y $d=19\text{\AA}$ les restan parte de su seguridad teórica. En este sentido, si se posee buen número de ellos, puede aplicarse la expresión $V = ad^2$ - a es una constante de proporcionalidad - que, sustituida en (III-21) e integrada y simplificada la ecuación resultante, proporciona:

$$\Delta A = (d=0 \text{ a } d=19\text{\AA}) = 0.21 \Delta V (d=0 \text{ a } d=19\text{\AA}) \times 10^4 \quad (\text{III-22})$$

Como resumen de cuanto antecede, el cálculo de distribución de poros según un modelo de platos paralelos exige el empleo de dos parámetros fundamentales: la "pared de

separación media", d_m , y la "extensión" de d entre el 25 y el 75 por ciento del volumen de poros. Si la pared de separación fuese la misma para todos los poros, su valor podría calcularse mediante la expresión $d = 2V_o/A_o$, en la que d resulta ser la mitad del valor del diámetro en el caso de ser éstos uniformemente cilíndricos ($d = 4V_o/A_o$).

III B. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

1. APARATO DE ADSORCION-DESORCION

El aparato utilizado en la determinación de isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno sobre los fosfatos de aluminio -coincidente, en sus aspectos fundamentales con el descrito por Lippens, LINSSEN y de BOER (63)- se indica de modo esquemático en la figura 55; está construido en vidrio Pyrex de 8mm. de diámetro interno, excepto las zonas capilares cuyo diámetro es 2.5mm.

El vacío del aparato se realiza mediante un sistema de bomba rotatoria y difusora de mercurio que permite alcanzar presiones de 10^{-4} - 10^{-5} mm.; su medición se lleva a cabo con un detector electrónico Pirani-Penning.

El nitrógeno comercial (calidad Puro), seco sobre cloruro cálcico, conduce a resultados satisfactorios; en algunos casos se ha purificado por paso sobre una malla fina de cobre calentada a 400°C y por adsorción a la temperatura del nitrógeno líquido, sobre carbón desgasificado.

Desde la BURETA S, destinada al almacenamiento y medida del gas, éste puede trasladarse al tubo de adsorción -y viceversa- mediante la bomba de TOPPLER T. Sobre el portamuestras E se ha soldado un BULBO esférico con una placa de vidrio poroso que evita la proyección al exterior de la muestra en estudio cuando ésta se encuentra en estado de fina división. El tamaño del portamuestras debe elegirse de modo que el sólido llene casi completamente su bulbo; de este modo se consigue reducir al mínimo el espacio muerto, cuya constancia se consigue, por otra parte, mediante el manómetro diferencial J. Tanto el portamuestras como el pequeño matraz L -que, conectado al manómetro H, señala pequeños

cambios de la temperatura de trabajo- están sumergidos en un vaso DEWAR con nitrógeno líquido hasta una altura previamente fijada, que ha de mantenerse constante a lo largo de toda la experiencia desplazando el Dewar en el sentido conveniente. Pese a lo anterior, si el portamuestras no posee cuello capilar, los vapores de nitrógeno enfrían en exceso el tubo de unión a la línea y se obtienen adsorciones altas por contracción del gas contenido en el espacio MUERTO.

Mediante presión o vacío, manipulando las llaves W, V, P, X, N, Y, en el sentido conveniente, se iguala la presión en la parte izquierda del manómetro diferencial J a la existente en el interior del tubo de adsorción; dicha presión puede trasladarse, por otra parte, al manómetro K mediante las llaves N, P y V. La presión en el portamuestras viene medida, por consiguiente, por la suma de las señaladas por K y J si se ha fijado de antemano el punto cero de ambos. Las lecturas se realizan con una precisión de 0,05mm. mediante una escala y su correspondiente NONIUS provisto de un sistema óptico de corrección de paralaje.

2. TECNICA OPERATORIA

a) Calibrado del espacio muerto.

El espacio muerto -volumen ocupado por el gas en contacto con la muestra y que no es adsorbido por ella- del portamuestras y de su cuello capilar se calibra evacuando éstos por conexión a la línea de alto vacío a través de las llaves A y F. Cuando la presión alcanza los 10^{-3} - 10^{-5} mm. -la constancia de ésta con las llaves D, C y V abiertas indica la ausencia de fugas- se sumergen los bulbos E y L en nitrógeno líquido hasta una altura prefijada y, desde la bureta S y mediante la bomba T, se introduce en el portamuestras un volumen de helio conocido. El exceso de este gas que pueda quedar en la bomba de Toppler se devuelve a S a través de la co

respondiente llave de tres vías; es indispensable utilizar como referencia para la altura del mercurio un enrase marca do en el tubo capilar que une T con la citada llave.

Al introducir gas en el portamuestras, el correspon diente incremento de presión provoca un descenso del nivel de mercurio en la rama derecha del manómetro diferencial J. Manipulando en las llaves W, P, N, V, X e Y, se igualan de nuevo ambas ramas y la lectura se traslada así al manómetro K.

Si p_k (mm. de mercurio) es la lectura en K y la diferencia entre ambas ramas de J es igual a p_j -positiva si el nivel de la rama derecha supera el cero original y negativa en caso contrario-, la presión en el portamuestras vi ne dada por $p = p_k - p_j$ (mm. de mercurio).

Por cuanto el espacio muerto se define como el volu men de gas (C.N.) que, en las condiciones de operación -temperatura ambiente, 20°C y de ebullición del nitrógeno líquido 78°K; altura del nitrógeno líquido tipificada- produce una presión de 1000 mm de mercurio en el tubo portamuestras desgasificado, si se han introducido en éste V cc. (C.N.) de gas, $V = 0.001 p (V_d - K p_g)$.

En esta expresión K es una constante del diámetro del capilar que puede calcularse, así como V_d . a partir de un número suficiente de medidas.

Como, en nuestras determinaciones, se han enrasado casi exactamente las dos ramas del manómetro diferencial después de cada punto de isoterma, puede despreciarse la constante K y realizar los cálculos con la ecuación siguien te:

$$V = 0.001 p V_d.$$

El calibrado con helio -gas no adsorbible- reali zado por nosotros evita, de una parte, el considerar la densidad real de la sustancia y, de otra, el error que se

deriva de considerar el nitrógeno como un gas perfecto, que puede llegar hasta el 5 por ciento.

b) Determinación de las isothermas de adsorción-desorción.

En las medidas de equilibrio de adsorción de nitrógeno se opera de modo análogo al descrito para determinar el espacio muerto. Las muestras de catalizador se desgasifican previamente en alto vacío, durante 6-8 horas a la temperatura ambiente. Adoptando el criterio de Lippens, Linsen y de Boer (63), se considera alcanzado el equilibrio de adsorción-desorción cuando la presión en el manómetro diferencial J no cambia más de 0.1mm/minuto.

Si V es el volumen de nitrógeno presente en el porta muestras, p_K la lectura de K, p_J la de presión diferencial y M la masa de catalizador, el volumen V_a (ml. en C.N.) de gas adsorbido por gramo de sólido viene dado por

$$V_a = \frac{1}{M} \left(V - \frac{p_K - p_J}{1.000} (V_d - K_p) \right)$$

que, en nuestras condiciones de operación, se reduce a

$$V_a = \frac{1}{M} \left(V - \frac{p_K - p_J}{1.000} V_d \right)$$

Alternativamente los cálculos se han realizado con base en la expresión

$$V_s = \frac{1.000}{760} \cdot \frac{273}{78} V_{sp} \quad M = 4.72 M V_{sp}$$

en la que V_{sp} representa el volumen específico de la muestra (ml. de gas en condiciones normales desplazados por aquella). Según esto, V_a viene dado por la ecuación:

$$v_a = \frac{1}{M} \left(v - \frac{p_k - p_j}{1.000} (v_d - v_s) \right)$$

El trazado de las isoterms (figuras 41 a 51) se ha realizado representando los valores de v_a frente a la presión relativa $p/p_o = p_k - p_j / p_o$. Se considera como presión de saturación (p_o) la máxima presión de equilibrio en el termómetro de gas; las eventuales variaciones de p_o a lo largo de la experiencia -motivadas por cambios de temperatura en el baño de nitrógeno líquido- son captadas por el bulbo L y señaladas por el manómetro J.

Como ejemplo del sistema de recogida y tabulación de datos, así como del modo de realizar los cálculos necesarios, se indican a continuación las etapas seguidas en la construcción de la isoterma de adsorción-desorción del catalizador E. Las distintas columnas de la tabla 12 -en la que se recopilan los valores necesarios- poseen el significado que se indica seguidamente:

(1) Lecturas del manómetro K. Fijada la posición de cero en las dos ramas -0.2, 0.2- contiene la diferencia entre ambas, sin restar la corrección a cero.

(2) Lectura del manómetro diferencial J. Hecha también la lectura previa del cero (izquierda, 28.9; derecha 32.8), resulta la rama izquierda más alta que la derecha (la escala está en sentido descendente) en 3.9 mm. Esta diferencia ha de tenerse en cuenta en el cálculo de la presión total, en el sentido siguiente. Las lecturas del punto sucsivo (izquierda, 28.8; derecha, 26.4), que se diferencian en 2.4mm. pero contados en sentido contrario a la anterior, ha de corregirse teniendo en cuenta el desnivel inicial. Así, $2.4 + 3.9 = 6.3$ mm., a deducir de la lectura del manómetro K al calcular la presión total (por convenio, se consideran positivas las longitudes que deben restarse de las

lecturas en K y viceversa). La razón de este convenio estriba en que la presión total en el portamuestras viene medida por: $p = \text{lectura en K} - \text{lectura en J}$.

(3) Valores de la columna (1) después de corregir la posición del cero.

(4) Corrección de las ramas del manómetro diferencial J, con el convenio de signos adoptado en la columna (2).

(5) Presión total (corregida) en el tubo portamuestras diferencia entre p_K y p_J -columnas (3) y (4), respectivamente- considerando el signo de esta última. La corrección por la dilatación térmica del mercurio se realiza como se indicó en la determinación de superficies específicas (parte II): se divide $(p_K - p_J)/25$ y se resta 0.1mm. por cada múltiplo de 25, redondeando por defecto o por exceso al más próximo.

(6) Contiene los valores de la presión atmosférica corregida, que puede medirse en el manómetro M o en el barómetro del laboratorio. Las determinaciones se realizan cada cuatro o cinco puntos de la isoterma; la dilatación térmica del mercurio se corrige como en la columna (5).

(7) Temperatura ambiente en grados centígrados, promedio de las determinadas en la camisa de aire que rodea a la bureta S y el capilar que une el portamuestras con la bomba de Toppler. Si la diferencia entre ambas -medidas con sendos termómetros de décimas- supera los 1.5°C, su media no es utilizable.

(8) Presión de saturación corregida del nitrógeno líquido, obtenida a partir de los valores de la columna (6) - p_0 corregida- y de las lecturas en el manómetro H -columna (13)-, indicativas de las variaciones de la presión de saturación en el baño de nitrógeno líquido en el que se halla sumergido el portamuestras.

(9) Presiones relativas en cada punto de isoterma. Se obtienen dividiendo los valores de la columna (5) por los respectivos de la (8).

(10) Volumen que ocupa el mercurio de la bureta de gases en cada punto de la isoterma.

(11) Volumen ocupado -en las condiciones de la experiencia- por el nitrógeno existente en la bureta S después de cada equilibrio de adsorción o desorción. Se obtiene restando del volumen total de la bureta -en nuestro caso, 200 cm^3 - la cifra correspondiente de la columna (10).

(12) Contiene los volúmenes (cm^3) de la columna (11), reducidos a condiciones normales supuesto el nitrógeno un gas ideal.

(13) Indica las fluctuaciones en la temperatura del baño en el que está sumergido el portamuestras y, por consiguiente, las variaciones correspondientes de presión relativa. La lectura manométrica se lleva a cabo en las dos ramas de H y se establece el incremento (positivo o negativo) que debe sumarse o restarse a p_0 como se ha indicado en las columnas (2) y (4).

(14) Volúmenes en condiciones tipo del gas en contacto con la muestra que no es absorbido por ella. Se calculan multiplicando el espacio muerto -en nuestro caso, 14.95- por los valores de la columna (5) y dividiendo el producto por 1000 (el espacio muerto se calcula suponiendo una presión de 1000mm. de mercurio en el portamuestras).

(15) Desviaciones del comportamiento ideal del nitrógeno en función de la presión*, tomadas de las gráficas a este respecto contenidas en la bibliografía (68). En la figura 4 (parte II) se recoge la utilizada en este trabajo.

(16) Volumen total de gas (C.N.) que ha adsorbido el sólido, computado después de cada punto de adsorción. Se calcula como diferencia entre las columnas (13) y (14).

* Esta corrección, que juzgamos indispensable, no la consideran los autores del método original.

(17) Volumen de nitrógeno adsorbido por gramo de sus tancia. Al utilizar 0.1226 g. de catalizador E, se obtiene multiplicando por $1/0.1226$ los valores de (16).

(18) Por cuanto el cociente $p/V(p_0-p)$ es útil para el cálculo de la superficie específica según B.E.T., sólo se considera para $0.05 < p/p_0 < 0.35$ que es el intervalo de presión relativa en que el método posee validez.

En las figuras 41 a 51 se representan las isotermas de adsorción-desorción de todos los catalizadores estudiados, determinadas mediante el procedimiento expuesto.

Tabla 12

CATALIZADOR E.
ISOTERMA DE ADSORCION-DESORCION
(Peso de muestra 0'1226 g)

Determinación del espacio muerto:

Man J	Man. K	$P_K - P_J$ (corr)	P_{atm} (corr)	t^a (°C)	V Hg	V N ₂	V N ₂ C.N.
—	—	—	702'1	18'4	157'89	42'11	36'43
+2'5	85'9	83'1	"	"	172'25	27'75	24'00
+2'3	118'2	115'4	"	"	177'80	22'20	19'20

$$(36'43 - 24'00) = 0'001V_d \cdot 83'1 \quad V_d = 14'94 \text{ c.c.}$$

$$(36'43 - 19'20) = 0'001V_d \cdot 115'4 \quad V_d = 14'92 \text{ c.c.}$$

Media = 14'93 c.c.

Tabla 12
Isoterma de adsorción-desorción del catalizador E.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Man K Izq. Der.	Man J Izq. Der.	Man K (P _K) Izq. Der.	ΔJ (P _J)	P _K -P _J (corr.)	Patms. (Corr.)	t _a °C	P _O	P/P _O
0'2 0'2	32'8	0'2 0'2	3'9	11'3	693'9	19'5	693'9	0'0163
9'0 9'0	26'4	17'6	+6'3	37'2	"	"	"	0'0536
21'8	26'9	43'2	+5'8	55'0	"	"	"	0'0792
30'7	26'9	61'0	+5'8	94'2	"	19'5	"	0'136
50'2	27'3	100'0	+5'4	119'5	"	"	"	0'172
65'3	22'5	130'2	+10'2	157'7	"	"	"	0'227
81'3	28'9	162'2	+3'9	187'5	693'9	"	693'9	0'270
96'6	28'2	192'8	+4'5	217'0	"	"	"	0'312
11'2	28'7	222'0	+4'1	244'7	"	19'5	"	0'352
124'1	30'7	247'8	+2'1	268'6	695'0	20'5	695'0	0'387
135'6	31'9	270'8	+1'1	292'2	"	"	"	0'420
148'5	29'5	296'6	+3'3	343'0	"	"	"	0'494
173'6	30'4	346'8	+2'4	366'0	"	"	"	0'527
185'5	29'7	370'6	+3'1	388'8	"	"	"	0'560
204'5	26'3	412'6	+4'8	405'6	"	"	"	0'584
197'5	28'0	395'2	+5'4	419'5	695'0	"	"	0'604
213'3	26'7	426'2	+5'0	432'3	"	20'5	695'0	0'623
221'2	24'7	442'0	+8'0	455'5	"	"	"	0'656
234'7	20'8	469'0	+11'7	481'6	"	"	694'8	0'694
243'7	29'3	487'0	+3'5	497'6	"	20'5	"	0'717
254'1	24'6	507'8	+8'2	531'2	"	"	"	0'765
268'4	30'1	536'4	+2'9	544'4	"	"	"	0'784
278'6	28'7	556'2	+9'6		695'0	20'5	"	

Tabla 12-A
Rama de adsorción.

10	11	12	13	14	15	16	17	18
V Hg en bureta	V N ₂ en bureta	V N ₂ C.N.	Δ man.	V espacio muerto (mls).	Factor corr.	V ads.	V ads/g	$\frac{P}{V(P_o - P)}$
108'97	91'03	77'56	0	0'17	1'001	6'59	53'77	0'00251
116'80	83'20	70'80	0	0'56	1'003	8'85	72'22	0'00640
119'92	80'08	68'15	0	0'82	1'004	9'95	81'19	0'00865
121'52	78'48	66'79	0	1'41	1'007	10'63	86'58	0'0148
122'98	77'02	65'54	0	1'79	1'008	11'14	90'90	0'0186
124'05	75'95	64'63	0	2'36	1'011	12'00	97'92	0'0245
125'73	74'27	63'20	0	2'80	1'013	12'61	102'90	0'0293
126'97	73'03	62'15	0	3'24	1'015	13'28	108'34	0'0342
128'27	71'73	61'04	0	3'66	1'017	14'07	114'8	0'0387
129'70	70'30	59'83	0	4'02	1'019	14'65	119'5	
130'80	69'20	58'89	0	4'37	1'021	15'48	126'3	
132'25	67'75	57'71	0	5'13	1'023	16'48	134'5	
134'25	65'75	55'95	0	5'47	1'025	17'24	140'7	
135'55	64'45	54'85	0	5'81	1'027	18'22	148'7	
137'08	62'92	53'53	0	6'06	1'028	18'95	154'6	
138'25	61'75	52'55	0	6'27	1'029	19'59	159'9	
139'25	60'75	51'70	0	6'46	1'030	20'17	164'6	
140'15	59'85	50'93	0	6'81	1'031	22'07	180'1	
142'80	57'20	48'68	+0'2	7'20	1'033	23'65	193'0	
145'11	54'89	46'71	0	7'44	1'035	25'93	211'6	
148'07	51'93	44'19	0	7'94	1'036	30'29	248'0	
153'90	46'10	39'23	0	8'14	1'037	32'40	264'4	
156'50	43'50	37'02	0					

Tabla 12-B
Rama de adsonción.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Man K Izq. Der.	Man J Izq. Der.	Man K (P _K) Izq. Der.	ΔJ (P _J)	P _K -P _J (corr.)	Patms. (Corr.)	t _a °C	P _O	P/P _O
0'2 0'2	28'9 33'1		4'2		694'4	18	694'4	0'817
293'6	29'1 16'5	568'8	+16'8	567'7	"	"	"	0'868
309'1	28'8 20'3	617'8	+12'7	602'7	"	"	"	0'892
318'0	28'9 19'2	635'6	+13'9	619'2	694'4	18	694'4	0'924
327'4	28'8 23'5	654'4	+9'5	642'0	"	"	"	0'949
337'6	29'0 20'0	674'8	+13'2	658'9	"	"	"	0'990
345'9	28'9 31'9	691'4	+1'2	687'4	694'4	"	694'4	

Tabla 12-C
Rama de adsonción.

10	11	12	13	14	15	16	17
V Hg en bureta	V N ₂ en bureta	V N ₂ C.N.	Δ man.	V espacio muerto (mls)	Factor corr.	V ads	V ads/g
108'18	91'82	78'69	0	8'49	1'038	35'97	293'5
160'06	39'94	34'23	0	9'01	1'041	38'85	317'0
164'02	35'98	30'83	0	9'26	1'042	42'07	343'3
168'07	31'93	27'36	0	9'60	1'043	44'26	361'2
171'03	28'97	24'83	0	9'85	1'044	46'06	375'9
172'42	27'58	22'78	0	10'28	1'046	46'32	378'0
174'22	25'78	22'09	0				

Tabla 12-V
Rama de desonci6n.

1	2		3	4	5	6	7	8	9
Man K Izq. Der.	Man J Izq. Der.		Man K (P _K) Izq. Der.	ΔJ (P _j)	P _K -P _J (corr.)	Patms. (Corr.)	t = 0°C	P ₀	P/P ₀
345'9	28'9	31'9	691'4	+1'2	687'4	694'4	18	694'4	0'990
330'7	28'9	31'3	661'0	+1'8	656'6	694'4	"	694'4	0'946
316'6	28'9	31'7	632'8	+1'4	628'9	"	"	"	0'906
308'0	29'0	30'5	615'6	+2'7	610'4	"	"	"	0'879
298'8	28'8	33'3	597'2	-0'3	595'1	"	"	"	0'857
290'4	28'8	31'6	580'2	+1'4	576'5	"	"	"	0'830
281'3	28'9	34'7	562'2	+1'6	558'4	"	"	"	0'804
270'3	28'9	34'4	540'2	-1'3	539'2	"	"	"	0'776
262'3	29'1	32'0	524'2	+1'3	520'8	694'4	18	694'4	0'750
250'1	28'9	34'0	499'8	-0'9	498'7	"	"	"	0'718
241'2	28'9	32'2	482'0	+0'9	497'2	"	"	"	0'690
231'4	28'9	34'7	462'4	+1'6	495'0	"	"	"	0'661
220'3	29'0	34'5	440'2	-1'3	439'7	"	"	"	0'633
206'7	29'0	34'3	413'0	-1'1	412'4	"	"	"	0'594
159'8	28'8	31'5	391'2	+1'5	388'1	"	"	"	0'559
181'6	28'8	30'8	362'8	+2'2	359'2	694'7	18	694'7	0'517
173'1	28'8	30'6	345'8	+2'4	342'0	"	"	"	0'492
155'6	28'9	32'7	310'8	+0'4	309'2	"	"	"	0'445
145'2	28'6	29'1	290'0	+3'7	285'2	"	"	"	0'411
134'6	29'0	28'0	268'8	+5'2	262'5	"	"	"	0'378
124'2	28'8	27'3	248'0	+5'7	241'3	"	"	"	0'347
110'3	28'8	31'5	220'2	+1'5	217'8	"	"	"	0'314

Tabla 12-E
Rama de desorción.

10	11	12	13	14	15	16	17
V Hg en bureta	V N ₂ en bureta	V N ₂ C.N.	man.	V espacio muerto (mls)	Factor corr.	V ads	V ads/g
174'22	25'78	22'09	0	10'28	46'32	46'32	378'0
173'25	26'75	22'92	0	9'82	1'046	45'95	375'0
172'08	27'92	23'93	"	9'40	1'044	45'36	370'1
171'22	28'78	24'66	"	9'13	1'043	44'90	366'4
169'95	30'05	25'75	"	8'90	1'042	44'04	358'4
168'51	31'49	26'99	"	8'62	1'041	43'08	351'5
167'10	32'90	28'20	"	8'35	1'040	42'14	343'9
162'82	37'18	31'86	"	8'06	1'038	38'77	316'4
158'40	41'60	35'65	"	7'79	1'037	35'25	287'6
156'25	43'75	37'49	"	7'46	1'035	33'74	275'3
151'54	48'46	41'53	"	7'16	1'034	30'00	244'8
148'45	51'55	44'18	"	6'68	1'031	27'65	225'6
144'60	55'40	47'48	"	6'57	1'030	24'64	201'1
140'93	59'07	50'62	"	6'17	1'029	21'90	178'7
138'19	61'81	52'97	"	5'80	1'027	19'92	162'6
135'77	64'23	55'05	+0'3	5'37	1'025	18'27	149'1
134'60	65'40	56'05	"	5'11	1'024	17'53	143'0
132'77	67'23	57'62	"	4'62	1'022	16'45	134'2
131'30	68'70	58'88	"	4'26	1'020	15'55	126'9
130'12	69'88	59'89	"	3'92	1'019	14'88	121'4
129'00	71'00	60'85	"	3'61	1'016	14'23	116'1
127'93	72'07	61'76	"	3'26	1'015	13'67	111'6

Tabla 12-F
Rama de desorción.

1	2		3	4	5	6	7	8	9
Man K Izq. Der.	Man J Izq. Der.	Man K (P _K) Izq. Der.	ΔJ (P _J)	P _K -P _J (corr.)	Patms. (Corr.)	t _a 0°C	P _O	P/P _O	
93'4	28'9	30'6	+2'4	183'1	"	"	"	0'264	
73'5	28'9	33'9	-0'8	146'7	"	"	"	0'211	
56'6	28'9	32'3	+0'8	111'5	"	"	"	0'161	
37'4	29'1	27'8	+5'5	68'6	"	"	"	0'099	
16'3	29'1	32'1	+1'1	31'0	694'7	18	694'7	0'045	
8'4	28'9	31'2	+1'9	14'4	"	"	"	0'021	
4'6	28'8	32'6	+0'4	8'4	"	"	"	0'012	

Tabla 12-G
Rama de desorción.

10	11	12	13	14	15	16	17
V Hg en bureta	V N ₂ en bureta	V N ₂ C.N.	man.	V espacio muerto (mls)	Factor corr.	V ads	V ads/g
126'17	73'83	63'27	0	2'74	1'013	12'68	103'5
124'33	75'67	64'85	"	2'19	1'010	11'35	95'1
122'50	77'50	66'42	"	1'67	1'008	10'60	96'5
120'25	79'75	68'35	"	1'03	1'005	9'31	76'0
117'30	82'70	70'87	+0'3	0'46	1'002	7'36	60'1
115'48	84'52	72'43	"	0'22	1'001	6'04	49'3
114'72	85'28	73'08	"	0'13	1'001	5'48	44'8

III C. CALCULO DEL TAMANO Y DISTRIBUCION DE POROS.

Con base en las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno en los fosfatos de aluminio, se procede al cálculo del tamaño y distribución de los volúmenes de poros. Por cuanto dicha computación exige el empleo de constantes tabuladas y éstas varían con el tipo de poros considerados, el problema que se suscita en primer término es la decisión sobre las características del sistema poroso presente en las sustancias problema. Dicha decisión se ha adoptado en nuestro caso atendiendo, de una parte, a la forma de las isothermas y, de otra, de acuerdo con los criterios de Lippens, Lin sen y de Boer(68-9) -nacido del análisis detallado de las mismas- que resumimos seguidamente:

(a) Poros "slit shaped" (platos paralelos)

$$S_{CUM}^{DES} = S_{BET} ; S_{CUM}^{ADS} < S_{BET}$$

(b) Poros cilíndricos o en cuello de botella ("ink bottle")

$$S_{CUM}^{ADS} = S_{BET} ; S_{CUM}^{DES} > S_{BET}$$

Los símbolos S_{BET} , S_{CUM}^{ADS} y S_{CUM}^{DES} indican, respectivamente, la superficie específica obtenida por el método de Bunnauer, Emmett y Teller (28) -objeto de la parte II de esta memoria-, y las superficies acumuladas de adsorción y de desorción que resultan de las respectivas isothermas.

Puesto que en los ortofosfatos de aluminio se cumple, en general, que $S_{CUM}^{DES} = S_{BET} > S_{CUM}^{ADS}$ (por ejemplo en el catalizador E, $S_{CUM}^{DES} = 309 \text{ m}^2/\text{g}$, $S_{BET} = 316$, $S_{CUM}^{ADS} = 247$), los cálculos se han realizado, en principio, considerando los sistemas porosos en forma de platos paralelos. En todo caso, el método

de computación de poros cilíndricos (modificado ligeramente para "ink bottle") es totalmente análogo, utilizando el radio de poro, r_p , y el radio medio, \bar{r}_p , en lugar de las correspondientes distancias de separación entre platos, d y \bar{d} . Las magnitudes necesarias en ambos casos se recogen en las tablas 13 y 14*.

Tomando como base las isotermas de adsorción de los distintos catalizadores -figuras 41 a 51, se han calculado las magnitudes necesarias para la computación del tamaño y distribución de poros; los valores obtenidos se resumen en las tablas 16 a 28. En la tabla 15 se hace un cálculo completo correspondiente al compuesto E, considerando poros "slit-shaped". Las distintas columnas poseen la significación siguiente:

(1) Presiones relativas correspondientes a la "pared de separación" de poro seleccionada.

(2) Volúmenes de nitrógeno adsorbidos (C.N.), calculados a partir de la rama de desorción de la isoterma respectiva.

(3) Paredes de separación de poros elegidas. En el dominio de presiones relativas elevadas se han tomado pequeños incrementos (Δd) con objeto de alcanzar una representación correcta.

(4) Volúmenes de nitrógeno al estado líquido adsorbidos por el catalizador. Se obtienen multiplicando los correspondientes valores de la columna (2) por el factor de conversión $f=0.001547$, que nos suministra dichos volúmenes en centímetros cúbicos.

* Los valores de estas magnitudes nos han sido facilitados por el Prof. J.H. de Boer (Universidad Tecnológica de Delft, Holanda) al que expresamos nuestro agradecimiento.

(5) Volúmenes de líquido desorbidos entre cada dos valores consecutivos de la presión relativa contenidos en la columna (1). Resultan de la sustracción progresiva del volumen de orden n del correspondiente $n-1$.

(6) Valores de la pared de separación tomados directamente de la tabla 13 (en caso de computarse poros cilíndricos habrían de considerarse los valores de r de la tabla 14). Por cuanto son valores promediados entre las d correspondientes a dos presiones relativas y nuestros intervalos (0.08) no coinciden exactamente con los utilizados por Lippens, Linser y de Boer (70) -0.02-, en las paredes de separación $d < 300$ los cálculos vienen afectados de un pequeño error.

(7) Producto $-\Delta V.R-$ de los valores contenidos en las columnas (5) y (14).

(8) Producto $-c.\Delta t.R.E S_p . 10^{-4}-$ de las magnitudes correspondientes a las columnas (12) y (15). El factor 10^{-4} permite la expresión del volumen en mililitros.

(9) Diferencia entre las cifras contenidas en las columnas (8) y (7). La sustracción del producto $cR\Delta t E S_p . 10^{-4}$ -que se toma como factor de corrección- de los correspondientes $\Delta V.R$ no es necesaria para $d > 195 \text{ \AA}$, valor a partir del cual coinciden las cifras de (7) y (8).

(10) Volumen acumulado de poros (V_p) obtenido por adiciones sucesivas de los términos de la columna (9).

(11) Area de los poros que poseen la \bar{d} indicada. Se obtiene mediante la expresión

$$S_p = \frac{2V_p \cdot 10^4}{\bar{d}}$$

que la suministra en m^2 .

(12) Superficies acumuladas de los poros calculados por repetidas sumaciones de la columna (11).

(13) Incrementos de la capa monomolecular adsorbida (Δt).

(14)

$$R = \frac{\bar{d}^2}{(\bar{r}_k + \Delta t)^2}$$

en donde \bar{r}_k es el radio medido por la ecuación de Kelvin (III-2) y $d = r_k + 2t$.

(15) Contiene los productos $C = c \cdot \Delta t \cdot R$, seleccionando como valor de $c = 0.85$.

(16) Valores de

$$\frac{\Delta V_p}{\Delta d}$$

-Útiles para la representación diferencial de los volúmenes de poros-. Cada término ΔV_p y Δd se obtiene por sustracción de los términos $n+1$ de los n -contados en sentido descendente de las respectivas columnas (3) y (10).

Como se ha indicado con anterioridad, en las tablas 16 a 28 se representan los valores obtenidos en los cálculos de poros de los distintos catalizadores estudiados. Las relativas al compuesto E*-tabla 15- contiene el cálculo completo, considerando intervalos muy pequeños de presión relativa; en las restantes se han representado únicamente incrementos mayores de p/p_o . Cada tabla va seguida de las correspondientes curvas diferencial e integral que expresan las distribuciones de volúmenes de poros en los compuestos respectivos (figuras 56 a 77).

* En la tabla 27, se calcula de modo resumido el tamaño y distribución de poros correspondientes a este mismo compuesto.

Tabla 13

Magnitudes necesarias para la computación de sistemas porosos "slit-shaped" (según de Boer y col)

p/po	d	\bar{d}	Δt	R
1,000	1.920			
995	980	3.800	0,67	1,011
990	667	1.160	0,61	1,036
985	508	793	0,55	1,053
980	413	576	0,55	1,072
975	352	456	0,58	1,090
970	301	378	0,68	1,106
965	266	324	0,85	1,120
960	238	282	0,83	1,133
955	216	251	0,54	1,145
950	197	227	0,47	1,158
945	183	206	0,41	1,170
940	170	190	0,36	1,181
935	158	176	0,32	1,192
930	149	164	0,29	1,205
925	140	154	0,27	1,214
920	133	145	0,26	1,225
915	126	137	0,24	1,236
910	120	130	0,23	1,246
905	115	124	0,23	1,257
0,900	97,7	118	0,22	1,267
0,88	85,0	106	0,78	1,278
86	75,1	90,9	0,62	1,323
84	67,6	79,9	0,65	1,357
82	61,4	71,3	0,48	1,387
80	61,4	64,4	0,44	1,419
78	56,3	58,7	0,39	1,448
76	51,9	54,0	0,35	1,477
74	48,2	50,1	0,32	1,504
72	45,0	46,6	0,29	1,533
70	41,3	43,5	0,26	1,560
68	39,6	40,8	0,28	1,586
66	37,3	38,5	0,24	1,610
64	35,4	36,3	0,21	1,637
62	33,6	34,4	0,19	1,663
60	31,9	32,6	0,19	1,692
58	30,4	31,1	0,18	1,718
56	28,9	29,6	0,19	1,740

Tabla 13
(Continuación)

p/po	d	\bar{d}	Δt	R
54	27,7	28,4	0,15	1,762
52	26,5	27,0	0,15	1,788
50	25,3	25,9	0,15	1,799
48	24,3	24,9	0,135	1,837
46	23,4	23,9	0,135	1,863
44	22,4	22,9	0,125	1,888
42	21,5	22,0	0,130	1,925
40	20,7	21,1	0,125	1,948
38	20,0	20,4	0,120	1,978
36	19,2	19,6	0,110	2,014
34	18,5	18,8	0,105	2,044
32	17,8	18,2	0,105	2,085
30	17,1	17,5	0,120	2,116
28	16,5	16,8	0,110	2,143
26	15,8	16,2	0,110	2,186
24	15,2	15,5	0,100	2,220
22	14,6	14,9	0,100	2,258
20	14,1	14,4	0,105	2,311
18	13,5	13,8	0,095	2,355
16	12,9	13,2	0,100	2,404
14	12,3	12,6	0,115	2,447
12	11,7	12,0	0,135	2,495
10	11,1	11,4	0,135	2,556
08	10,4	10,8	0,140	2,634

Tabla 14

Magnitudes necesarias para la computación de sistemas
porosos cilíndricos (según de Boer y col)

p/p_o	r_p	\bar{r}_p	Δt	R
1,000				
995	1.901	3.781	0,67	1,011
990	960	1.140	0,61	1,036
985	647	772	0,55	1,053
980	489	556	0,55	1,072
975	394	437	0,58	1,090
970	332	360	0,68	1,107
965	284	306	0,85	1,121
960	250	266	0,83	1,132
955	223	235	0,54	1,148
950	201	211	0,47	1,161
945	183	191	0,41	1,174
940	168	176	0,36	1,186
935	156	162	0,32	1,200
930	145	150	0,29	1,213
925	135	140	0,27	1,225
920	127	131	0,26	1,237
915	120	124	0,24	1,248
910	114	117	0,23	1,258
905	108	111	0,23	1,270
0,900	103	105	0,22	1,283
0,88	86,2	93,7	0,78	1,300
86	74,1	79,7	0,62	1,342
84	64,9	69,3	0,65	1,377
82	57,8	61,3	0,48	1,414
80	52,0	54,8	0,44	1,453
78	47,4	48,5	0,39	1,490
76	43,3	45,3	0,35	1,524
74	39,9	41,6	0,32	1,559
72	37,0	38,4	0,29	1,595
70	34,5	35,7	0,26	1,629
68	32,2	33,2	0,28	1,662
66	30,1	31,1	0,24	1,695
64	28,4	29,2	0,21	1,730
62	26,8	27,5	0,19	1,767
60	25,3	25,9	0,19	1,805
58	23,9	24,5	0,18	1,840
56	22,7	23,2	0,19	1,873

Tabla 14
(Continuación)

p/p_o	r_p	\bar{r}_p	Δt	R
54	21,6	22,2	0,15	1,901
52	20,6	21,0	0,15	1,950
50	19,5	20,1	0,15	1,976
48	18,7	19,1	0,135	2,023
46	17,8	18,3	0,135	2,054
44	17,0	17,5	0,125	2,095
42	16,3	16,6	0,130	2,150
40	15,6	15,9	0,125	2,188
38	15,0	15,3	0,120	2,219
36	14,3	14,6	0,110	2,275
34	13,7	14,0	0,105	2,326
32	13,1	13,4	0,105	2,378
30	12,5	12,8	0,120	2,431
28	12,0	12,3	0,110	2,474
26	11,5	11,7	0,110	2,548
24	11,0	11,2	0,100	2,612
22	10,5	10,7	0,100	2,685
20	10,0	10,2	0,105	2,768
18	9,5	9,8	0,095	2,816
16	9,1	9,3	0,100	2,923
14	8,6	8,8	0,115	3,037
12	8,1	8,4	0,135	3,088
10	7,6	7,9	0,135	3,195
08	7,1	7,4	0,140	3,322

Tabla 15-A
Determinación completa del sistema poroso del catalizador E según el modelo "slit-shaped"

1	2	3	4	5	6	7	8
p/p ₀	Vads. (mls)	d (Å)	V líquido f=0'001547	ΔV líq. (mls)	\bar{d} (Å)	ΔVxR mls.	cxRxΔt xΣSp _x 10 ⁻⁴ (mls)
1'000	380'3	1920	0'5883	0'0004	3800	0'000404	
0'995	380'0	980	0'5879	0'0003	1160	0'000311	
0'990	379'8	667	0'5876	0'0013	793	0'00137	
0'985	379'0	508	0'5863	0'0003	576	0'000321	
0'980	378'8	413	0'5860	0'0005	456	0'000545	
0'975	378'5	352	0'5855	0'0004	378	0'000442	
0'970	378'2	301	0'5851	0'0006	324	0'000672	
0'965	377'8	266	0'5845	0'0010	282	0'00113	
0'960	377'2	238	0'5835	0'0006	251	0'000687	
0'955	376'8	216	0'5829	0'0012	227	0'00139	
0'950	376'0	197	0'5817	0'0011	206	0'00129	
0'945	375'3	183	0'5806	0'0009	190	0'00106	
0'940	374'7	170	0'5797	0'0007	176	0'00203	
0'935	374'2	158	0'5789	0'0011	164	0'00132	0'000046
0'930	373'5	149	0'5778	0'0008	154	0'000971	0'000048
0'925	373'0	140	0'5770	0'0014	145	0'00172	0'000049
0'920	372'1	133	0'5756	0'0011	137	0'00136	0'000052
0'915	371'5	126	0'5747	0'0014	130	0'00174	0'000054
0'910	370'6	120	0'5733	0'0009	124	0'00113	0'000062
0'905	370'0	115	0'5724	0'0016	118	0'00203	0'000063
0'900	369'0	97'7	0'5708	0'0046	106	0'00588	0'000025
0'88	366'0		0'5662				

Tabla 15-8

9	10	11	12	13	14	15	16	17
V_p (mls)	ΣV_p (mls)	$S_p = \frac{2V_p \times 10^4}{\bar{d}}$ m^2	ΣS_p m^2	Δt	R	$C = c \times R \times \Delta t$ $c = 0.85$	Δd	$\frac{V_p}{\Delta d}$
0'00040	0'00040	0'00212	0'00212	0'67	1'011		940	3'29x10 ⁻⁷
0'00031	0'00071	0'00534	0'00746	0'61	1'036		.313	2'19x10 ⁻⁶
0'00137	0'00208	0'0345	0'1091	0'55	1'053		159	2'01x10 ⁻⁶
0'00032	0'00240	0'0111	0'0220	0'55	1'072		95	5'78x10 ⁻⁶
0'00055	0'00295	0'0241	0'0461	0'58	1'090		61	7'21x10 ⁻⁶
0'00044	0'00337	0'0222	0'0683	0'68	1'106		51	13'1x10 ⁻⁵
0'00067	0'00404	0'0413	0'1096	0'85	1'120		35	3'22x10 ⁻⁵
0'00113	0'00517	0'0801	0'1897	0'83	1'133		28	2'46x10 ⁻⁵
0'00069	0'00586	0'0549	0'2446	0'54	1'145		22	6'31x10 ⁻⁵
0'00139	0'00725	0'122	0'367	0'47	1'158		19	6'78x10 ⁻⁵
0'00129	0'00854	0'125	0'492	0'41	1'170		14	7'57x10 ⁻⁵
0'00106	0'00960	0'111	0'603	0'36	1'181		13	6'38x10 ⁻⁵
0'000834	0'01040	0'948	1'551	0'32	1'192	0'324	12	10'5x10 ⁻⁵
0'00127	0'01167	0'154	1'705	0'29	1'205	0'297	9	10'2x10 ⁻⁵
0'000923	0'01259	0'119	1'824	0'27	1'214	0'279	9	18'5x10 ⁻⁵
0'00167	0'01426	0'230	2'054	0'26	1'225	0'271	7	18'7x10 ⁻⁵
0'00131	0'01557	0'191	2'245	0'24	1'236	0'252	7	24'1x10 ⁻⁵
0'00169	0'01726	0'260	2'505	0'23	1'246	0'243	6	17'8x10 ⁻⁵
0'00107	0'01833	0'172	2'677	0'23	1'257	0'246	5	39'4x10 ⁻⁵
0'00197	0'02030	0'333	3'010	0'22	1'267	0'237	17'5	32'1x10 ⁻⁵
0'00563	0'02593	1'06	4'07	0'78	1'278	0'847		

Tabla 15-C

1	2	3	4	5	6	7	8
p/p ₀	Vads. (mls)	d (Å)	V líquido f=0'001547	ΔV líq. (mls)	\bar{d} (Å)	ΔVxR mls.	$\frac{cxRx\Delta t}{x\Sigma Sp \times 10^{-4}}$ (mls)
0'86	360'2	85'0	0'5572	0'0090	90'9	0'01190	0'00028
0'84	356'0	75'1	0'5507	0'0065	79'9	0'00882	0'00050
0'82	349'0	67'8	0'5399	0'0108	71'3	0'0150	0'00049
0'80	333'0	61'4	0'5152	0'0247	64'4	0'0350	0'00068
0'78	316'0	56'3	0'4889	0'0263	58'7	0'0381	0'0011
0'76	300'0	51'9	0'4641	0'0248	54'0	0'0366	0'0015
0'74	285'0	48'2	0'4409	0'0232	50'1	0'0349	0'0020
0'72	270'0	45'0	0'4177	0'0232	46'6	0'0355	0'0023
0'70	253'0	41'3	0'3914	0'0263	43'5	0'0410	0'0026
0'68	236'0	39'6	0'3651	0'0263	40'8	0'0417	0'0035
0'66	222'0	37'3	0'3434	0'0227	38'5	0'0365	0'0037
0'64	206'0	35'4	0'3187	0'0247	36'3	0'0404	0'0037
0'62	191'3	33'6	0'2959	0'0228	34'4	0'0379	0'0035
0'60	181'5	31'9	0'2808	0'0151	32'6	0'0255	0'0043
0'58	171'5	30'4	0'2653	0'0155	31'1	0'0266	0'0043
0'56	164'0	28'9	0'2537	0'0116	29'6	0'0201	0'0050
0'54	155'8	27'7	0'2410	0'0127	28'4	0'02238	0'0042
0'52	150'0	26'5	0'2321	0'0099	27'0	0'0177	0'0046
0'50	145'3	25'3	0'2248	0'0073	25'9	0'0131	0'0048
0'48	141'0	24'3	0'2181	0'0067	24'9	0'0123	0'0046
0'46	137'0	23'4	0'2119	0'0062	23'9	0'0116	0'0047
0'44	133'0	22'4	0'2058	0'0061	22'9	0'0115	0'0046

Tabla 15-E

1	2	3	4	5	6	7	8
p/p ₀	Vads. (mls)	d (Å)	V liquido f=0'001547	ΔV liq. (mls)	\bar{d} (Å)	ΔVxR mls.	cxRxΔt xΣSp _x 10 ⁻⁴ (mls)
0'42	129'0	21'5	0'1996	0'0062	22'0	0'0119	0'0050
0'40	125'0	20'7	0'1934	0'0062	21'1	0'0121	0'0050
0'38	121'0	20'0	0'1892	0'0062	20'4	0'0123	0'0050
0'36	118'0	19'2	0'1825	0'0047	19'6	0'0095	0'0048
0'34	115'0	18'5	0'1779	0'0046	18'8	0'0094	0'0047
0'32	112'0	17'8	0'1733	0'0046	18'2	0'0096	0'0049
0'30	109'0	17'1	0'1686	0'0047	17'5	0'0099	0'0058
0'28	105'3	16'5	0'1629	0'0057	16'8	0'0122	0'0055
0'26	101'5	15'8	0'1570	0'0059	16'2	0'0129	0'0058
0'24	99'0	15'2	0'1532	0'0038	15'5	0'0084	0'0055
0'22	97'0	14'6	0'1501	0'0031	14'9	0'0070	0'0056
0'20	93'0	14'1	0'1439	0'0062	14'4	0'0143	0'0061
0'18	90'0	13'5	0'1392	0'0047	13'8	0'0111	0'0059
0'16	87'0	12'9	0'1346	0'0046	13'2	0'0110	0'0065
0'14	83'8	12'3	0'1296	0'0050	12'6	0'0122	0'0078
0'12	80'0	11'7	0'1238	0'0058	12'0	0'0145	0'0095
0'10	76'8	11'1	0'1188	0'0050	11'4	0'0128	0'0100
0'08	72'0	10'4	0'1139	0'0049	10'8	0'0129	0'0109

Table 15-F

9	10	11	12	13	14	15	16	17
V_p (mls)	ΣV_p (mls)	$S_p = \frac{2V_p \times 10^4}{d^2}$	ΣS_p m^2	Δt	R	$C = c \times R \times \Delta t$ $c = 0.85$	Δd	$\frac{V_p}{\Delta d}$
0'0069	0'5602	6'2	241'6	0'130	1'925	0'213	0'9	76'6x10 ⁻⁴
0'0071	0'5673	6'8	248'4	0'125	1'948	0'207	0'8	88'7x10 ⁻⁴
0'0073	0'5746	7'1	255'5	0'120	1'978	0'202	0'7	104x10 ⁻⁴
0'0047	0'5793	4'7	260'2	0'110	2'014	0'188	0'8	58'7x10 ⁻⁴
0'0047	0'5840	5'0	265'2	0'105	2'044	0'182	0'7	67'1x10 ⁻⁴
0'0047	0'5887	5'1	270'3	0'105	2'085	0'186	0'7	67'1x10 ⁻⁴
0'0041	0'5928	4'6	274'9	0'120	2'116	0'216	0'7	58'5x10 ⁻⁴
0'0067	0'5995	8'0	282'9	0'110	2'143	0'200	0'6	111x10 ⁻⁴
0'0071	0'6066	8'7	291'6	0'110	2'186	0'204	0'7	101x10 ⁻⁴
0'0029	0'6097	3'7	294'3	0'100	2'220	0'189	0'6	48'3x10 ⁻⁴
0'0014	0'6111	1'9	296'2	0'100	2'258	0'192	0'6	23'3x10 ⁻⁴
0'0072	0'6183	14'0	310'2	0'105	2'311	0'206	0'5	144x10 ⁻⁴
0'0052	0'6235	7'5	317'7	0'095	2'355	0'190	0'6	86'3x10 ⁻⁴
0'0045	0'6280	6'8	325'5	0'100	2'404	0'204	0'6	74'7x10 ⁻⁴
0'0044	0'6324	6'9	332'6	0'115	2'447	0'239	0'6	73'0x10 ⁻⁴
0'0050	0'6374	8'3	340'9	0'135	2'495	0'286	0'6	83'0x10 ⁻⁴
0'0028	0'6402	4'9	345'8	0'135	2'556	0'293	0'6	46'5x10 ⁻⁴
0'0020	0'6422	3'7	349'5	0'140	2'634	0'314	0'7	28'5x10 ⁻⁴

Tabla 16

Computación resumida del sistema poroso del catalizador A, según el modelo "slit-shaped".

P/P _o	Vads. (mls)	V líqui- do(*) (mls)	ΔV (líq)	ΔVxR (mls)	cXRxΔt xΣSp _p x10 ⁻⁴ (mls)(**)	V _p (mls)	ΣV _p (mls)	Sp= 2V _p x10 ⁴ (m ²)	ΣSp	ΔV _p Δd
1,000	373'0	0'5770	0'0009	0'000909		0'000909	0'000909	0'00480	0 0'00480	-1'00x10 ⁻⁷
0,995	372'4	0'5761	0'0012	0'00126		0'00126	0'00217	0'0330	0'0378	4'29x10 ⁻⁷
0,985	371'5	0'5749	0'0010	0'00109		0'00109	0'00326	0'0478	0'0856	14'0 x10 ⁻⁷
0,975	371'0	0'5739	0'0014	0'00157		0'00157	0'00483	0'0969	0'183	30'9 x10 ⁻⁷
0,965	370'1	0'5725	0'0017	0'00195		0'00195	6'00678	0'155	0'238	42'9 x10 ⁻⁷
0,955	369'0	0'5708	0'0015	0'00176		0'00176	0'00854	0'170	0'408	52'9 x10 ⁻⁷
0,945	368'0	0'5693	0'0012	0'00143		0'00143	0'00997	0'162	0'570	7'95x10 ⁻⁶
0,935	367'2	0'5681	0'0014	0'00170	0'0000329	0'00167	0'01164	0'203	0'773	12'8 x10 ⁻⁶
0,925	366'3	0'5667	0'0017	0'00210	0'0000406	0'00206	0'01370	0'292	1'07	16'0 x10 ⁻⁶
0,915	365'2	0'5650	0'0017	0'00214	0'0000523	0'00209	0'01589	0'331	1'40	26'8 x10 ⁻⁶
0,905	364'1	0'5633	0'0017	0'00214	0'0001520	0'00598	0'0218	1'10	2'50	6'40x10 ⁻⁴
0,88	361'0	0'5585	0'0048	0'00613	0'000659	0'0234	0'0452	5'88	8'38	53'9 x10 ⁻⁴
0,80	350'0	0'5415	0'0170	0'0241	0'00148	0'0885	0'1337	33'2	41'6	244x10 ⁻⁴
0,72	312'1	0'4828	0'0587	0'0900	0'00573	0'2351	0'369	117'0	159'0	229x10 ⁻⁴
0,64	217'0	0'3357	0'1471	0'2408	0'0176	0'1493	0'518	93'0	252'0	160x10 ⁻⁴
0,56	155'0	0'2308	0'0959	0'1669	0'0230	0'0736	0'592	55'3	307'0	62'2 x10 ⁻⁴
0,48	121'0	0'1872	0'0526	0'0966	0'0262	0'0224	0'614	19'9	337'0	22'0 x10 ⁻⁴
0,40	105'0	0'1624	0'0248	0'0486	0'0257	0'0064	0'620	6'67	344'0	20'0 x10 ⁻⁴
0,32	95'0	0'1470	0'0154	0'0321	0'0280	0'0046	0'625	5'57	350'0	43'0 x10 ⁻⁴
0,24	85'5	0'1323	0'0147	0'0326	0'0286	0'0099	0'635	14'1	364'0	
0,16	75'2	0'1163	0'0160	0'0385	0'0428					
0,08	65'0	0'1006	0'0157	0'0414						

(*) El factor de conversión de N₂ gaseoso a líquido es, en todas las experiencias 0'0154

(**) Se considera c= 0'85

Tabla 17

Computación resumida del sistema poroso del catalizador A,
envejecido, según el modelo "slit-shaped"

P/P _o	Vads. (mls)	V liqui- do(*) (mls)	ΔV (líq.)	ΔV_{XR} (mls)	$CX_{R\Delta t}$ $\times \Sigma Sp \times 10^{-4}$ (mls)(*)	V_P (mls)	ΣV_P (mls)	$Sp = \frac{2V \times 10^4}{d^2}$ (m ²)	ΣSp	$\frac{\Delta V_P}{\Delta d}$
1,000	356,0									
0,995	356,0	0'5507	0'000	0		0	0	0'103	0'103	15'0x10 ⁻⁶
0,985	356,0	0'5507	0'000	0		0	0	-	0'103	26'6x10 ⁻⁶
0,975	356,0	0'5507	0'000	0		0	0	0'125	0'228	31'4x10 ⁻⁶
0,965	355,0	0'5492	0'0015	0'001681		0'001681	0'001681	0'068	0'296	22'2x10 ⁻⁶
0,955	355,0	0'5492	0'000	0		0'001291	0'002972	0'005	0'301	1'61x10 ⁻⁶
0,945	354,3	0'5481	0'0011	0'001291		0'00060	0'00357	0'408	0'709	175x10 ⁻⁶
0,935	354,0	0'5476	0'0005	0'00060		0'00035	0'00360	0'092	0'801	43'8x10 ⁻⁶
0,925	353,8	0'5473	0'0003	0'00036		0'00028	0'00640	0'698	1'599	165x10 ⁻⁶
0,915	352,3	0'5450	0'0023	0'0028		0'00057	0'00697	5'341	6'940	47'3x10 ⁻⁶
0,905	352,0	0'5445	0'0005	0'00060		0'00037	0'0107	36'609	43'55	52'0x10 ⁻⁶
0,88	350,0	0'5415	0'0030	0'0038		0'000870	0'0279	133'443	176'99	252x10 ⁻⁴
0,80	342,0	0'5291	0'0124	0'0176		0'000421	0'0279	137'700	314'69	313x10 ⁻⁴
0,72	306,0	0'4734	0'0557	0'0865		0'001224	0'1132	34'056	348'75	92'1x10 ⁻⁴
0,64	208,0	0'3218	0'1516	0'2482		0'00600	0'3554	0'473	349'2	138x10 ⁻⁴
0,56	125,0	0'1934	0'1284	0'2234		0'0196	0'5592	2'637	351'9	8'27x10 ⁻⁴
0,48	100,0	0'1547	0'0387	0'0711		0'0287	0'6016	2'967	354'8	8'84x10 ⁻⁴
0,40	90,0	0'1392	0'0155	0'0302		0'0297	0'6021			
0,32	81,0	0'1253	0'0139	0'0290		0'0266	0'6045			
0,24	72,0	0'1114	0'0139	0'0309		0'0286	0'6068			
0,16	65,0	0'1006	0'0108	0'0260		0'0290				
0,08	58,0	0'0897	0'0109	0'0287						

Tabla 18

Computación resumida del sistema poroso del catalizador A.1, según el modelo "Slit-shaped"

P/P _o	Vads. (mls)	V líquido (#) (mls)	ΔV (líq)	$\Delta V \times R$ (mls)	$c \times R \times \Delta t$ $\times \Sigma Sp \times 10^{-4}$ (mls)(#)	V _p (mls)	ΣV_p (mls)	$Sp = \frac{2V_p \times 10^4}{d^2}$ (m ²)	ΣSp	$\frac{\Delta V_p}{\Delta d}$
1,000	3'60	5'569		0'0152		0'0152	0'0000152	0'000008	0'0016	0'395.10 ⁻⁷
0,995	3'59	5'554		0'0495		0'0495	0'0000647	0'0015	0'0033	3'30.10 ⁻⁷
0,985	3'56	5'507		0'0839		0'0839	0'0001486	0'0037	0'0101	9'28.10 ⁻⁷
0,975	3'51	5'430		0'104		0'104	0'0001590	0'0064	0'0108	13'7.10 ⁻⁷
0,965	3'45	5'337		0'0882		0'0882	0'0002472	0'0007	0'0214	26'5.10 ⁻⁷
0,955	3'40	5'260		0'109		0'109	0'000356	0'0106	0'0382	54'8.10 ⁻⁷
0,945	3'34	5'167		0'148		0'148	0'000504	0'0168	0'0622	88'0.10 ⁻⁷
0,935	3'26	5'043		0'187	0'00000221	0'185	0'000684	0'0240	0'0870	106.10 ⁻⁷
0,925	3'16	4'889		0'173	0'00000327	0'170	0'00854	0'0248	0'1240	176.10 ⁻⁷
0,915	3'07	4'749		0'233	0'00000427	0'229	0'001083	0'0370	0'2107	207.10 ⁻⁷
0,905	2'95	4'564		0'475	0'0000134	0'462	0'001545	0'0867	0'514	268.10 ⁻⁷
0,88	2'71	4'192		1'031	0'0000556	0'975	0'002520	0'303	0'810	421.10 ⁻⁷
0,80	2'24	3'465		0'782	0'0000906	0'691	0'003211	0'296	1'083	517.10 ⁻⁷
0,72	1'91	2'955		0'609	0'000112	0'497	0'003708	0'273	1'329	560.10 ⁻⁷
0,64	1'67	2'583		0'484	0'000120	0'364	0'004072	0'246	1'596	723.10 ⁻⁷
0,56	1'49	2'305		0'454	0'000121	0'333	0'004405	0'267	1'782	547.10 ⁻⁷
0,48	1'33	2'058		0'333	0'000136	0'197	0'004602	0'186	2'127	1082.10 ⁻⁷
0,40	1'22	1'887		0'450	0'000136	0'314	0'004916	0'345	2'437	923.10 ⁻⁷
0,32	1'08	1'671		0'413	0'000173	0'240	0'005156	0'310	2'755	913.10 ⁻⁷
0,24	0'96	1'485		0'409	0'000199	0'210	0'005366	0'318	3'062	664.10 ⁻⁷
0,16	0'85	1'315		0'490	0'000324	0'116	0'005532	0'307		
0,08	0'76	1'129								

Tabla 19

Computación resumida del sistema poroso del catalizador A.2, según el modelo "Slit-shaped"

P/P _o	Vads. (mls)	V liqui- do(%) (mls)	ΔV (liq)	$\Delta V \times R$ (mls)	$CxR \times \Delta t$ $\times \Sigma Sp \times 10^{-4}$ (mls)(%)	V_p (mls)	ΣV (mls)	$Sp = \frac{2V \times 10^4}{\bar{d}}$ (m ²)	ΣSp	$\frac{\Delta V_p}{\Delta d}$
1,000	2,78	0,00430				0,000011	0,000011	0,000057	0,000057	4.10 ⁻⁹
0,995	2,77	0,00429	0,00001	0,000011		0,000053	0,000064	0,00133	0,00139	2x10 ⁻⁸
0,985	2,74	0,00424	0,00005	0,000053		0,000065	0,000129	0,00285	0,00424	5x10 ⁻⁷
0,975	2,70	0,00418	0,00006	0,000065		0,000056	0,000185	0,00346	0,00770	1,09x10 ⁻⁶
0,965	2,67	0,00413	0,00005	0,000056		0,000069	0,000254	0,00549	0,01319	1,70x10 ⁻⁶
0,955	2,63	0,00407	0,00006	0,000069		0,000070	0,000324	0,00679	0,01998	3,51x10 ⁻⁶
0,945	2,59	0,00401	0,00006	0,000070		0,000095	0,000419	0,0107	0,0307	4,52x10 ⁻⁶
0,935	2,54	0,00393	0,00008	0,000095	0,0000018	0,000095	0,000514	0,0123	0,0430	4,50x10 ⁻⁶
0,925	2,49	0,00385	0,00008	0,000097	0,0000023	0,000072	0,000586	0,0105	0,0535	7,53x10 ⁻⁶
0,915	2,45	0,00379	0,00006	0,000074	0,0000026	0,000098	0,000684	0,0158	0,0693	4,21x10 ⁻⁶
0,905	2,40	0,00371	0,00008	0,000101	0,0000057	0,000094	0,000778	0,0177	0,0870	17,6x10 ⁻⁶
0,88	2,28	0,00353	0,00018	0,000102	0,0000229	0,000643	0,001421	0,199	0,286	38,6x10 ⁻⁶
0,80	1,98	0,00306	0,00047	0,000666	0,0000504	0,000639	0,002060	0,295	0,581	61,6x10 ⁻⁶
0,72	1,69	0,00261	0,00045	0,000689	0,0000801	0,000591	0,002651	0,325	0,906	66,3x10 ⁻⁶
0,64	1,42	0,00220	0,00041	0,000671	0,0000101	0,000438	0,003089	0,295	1,201	51,0x10 ⁻⁶
0,56	1,22	0,00189	0,00031	0,000539	0,0000110	0,000235	0,003324	0,188	1,389	37,5x10 ⁻⁶
0,48	1,10	0,00170	0,00019	0,000345	0,0000118	0,000135	0,003459	0,127	1,516	32,0x10 ⁻⁶
0,40	1,02	0,00157	0,00013	0,000253	0,0000116	0,000093	0,003552	0,102	1,618	25,3x10 ⁻⁶
0,32	0,95	0,00147	0,00010	0,000209	0,0000132	0,000066	0,003618	0,085	1,703	54,3x10 ⁻⁶
0,24	0,89	0,00138	0,00009	0,000198	0,0000139	0,000125	0,003743	0,189	1,892	225x10 ⁻⁶
0,16	0,82	0,00127	0,00011	0,000264	0,0000139	0,000125	0,003743	0,189	2,749	
0,08	0,65	0,00121	0,00026	0,000685	0,0000222	0,000463	0,004206	0,857		

Tabla 20

Computación resumida del sistema poroso del catalizador A.5, según el modelo "slit-shaped"

P/P _o	Vads. (mls)	V líqui- do(*) (mls)	ΔV (líq)	ΔVxR (mls)	cxRxΔt xΣSp _p x10 ⁻⁴ (mls)(**)	V _p (mls)	ΣV _p (mls)	Sp= 2V _p x10 ⁴ (m ²)	ΣSp	$\frac{\Delta V_p}{\Delta d}$
1,000	7'54	0'1166				0'000091	0'000091	0'00047	0'000047	1'54x10 ⁻⁶
0,995	7'48	0'011570	0'000090	0'000091		0'000029	0'000038	0'00731	0'000736	3'66x10 ⁻⁶
0,985	7'30	0'011290	0'000280	0'00029		0'000040	0'000078	0'0175	0'0249	6'19x10 ⁻⁶
0,975	7'06	0'010920	0'000370	0'00040		0'000041	0'00119	0'0253	0'0502	19'0x10 ⁻⁶
0,965	6'82	0'010550	0'000370	0'00041		0'000039	0'00158	0'0310	0'0812	18'1x10 ⁻⁶
0,955	6'60	0'010210	0'000340	0'00039		0'000078	0'00236	0'0757	0'1569	13'8x10 ⁻⁶
0,945	6'17	0'009540	0'000670	0'00078		0'000049	0'00285	0'0556	0'2125	16'2x10 ⁻⁶
0,935	5'90	0'009130	0'000410	0'00049	0'000012	0'000029	0'00314	0'0376	0'2501	22'3x10 ⁻⁶
0,925	5'74	0'008880	0'000250	0'00030	0'000013	0'000026	0'00340	0'0379	0'2880	82'0x10 ⁻⁶
0,915	5'60	0'008660	0'000220	0'00027	0'000014	0'000029	0'00369	0'0467	0'3347	64'4x10 ⁻⁶
0,905	5'44	0'008420	0'000240	0'00030	0'000036	0'000183	0'00552	0'3452	0'6799	45'7x10 ⁻⁶
0,88	4'50	0'006960	0'001460	0'00187	0'000179	0'00234	0'00786	0'7267	1'4066	92'7x10 ⁻⁶
0,80	3'35	0'005180	0'001780	0'00252	0'00025	0'00075	0'00861	0'3218	1'7284	13'8x10 ⁻⁶
0,72	2'93	0'004530	0'000650	0'00100	0'00024	0'00089	0'00950	0'4903	2'2187	86'9x10 ⁻⁶
0,64	2'48	0'003840	0'000690	0'00113	0'00025	0'00009	0'00959	0'0608	2'2795	111x10 ⁻⁶
0,56	2'28	0'003530	0'000310	0'00034	0'00021	0'00040	0'00999	0'3214	2'6009	86'2x10 ⁻⁶
0,48	2'07	0'003200	0'000310	0'00061	0'00022	0'00040	0'01039	0'3791	2'9800	157x10 ⁻⁶
0,40	1'86	0'002880	0'000320	0'00062	0'00023	0'00025	0'01064	0'2747	3'2547	95'6x10 ⁻⁶
0,32	1'71	0'002650	0'000230	0'00048	0'00026	0'00041	0'01105	0'5290	3'7837	176x10 ⁻⁶
0,24	1'52	0'002350	0'000300	0'00067	0'00031	0'00022	0'01127	0'0000	4'1170	
0,16	1'38	0'002130	0'000220	0'00053	0'00048	0'00044	0'01171	0'8148	4'9318	
0,08	1'15	0'001780	0'000350	0'00092						

Tabla 21

Computación resumida del sistema poroso del catalizador B, según el modelo "Slit-shaped"

P/P _o	Vads. (mls)	V líqui- do(*) (mls)	ΔV (líq.)	$\Delta V \times R$ (mls)	$c \times R \times \Delta t$ $\times \Sigma S p \times 10^{-4}$ (mls)(**)	V_p (mls)	ΣV (mls)	$S_p = \frac{2V_p \times 10^4}{d^2}$ (m ²)	$\Sigma S p$	$\frac{\Delta V_p}{\Delta d}$
1,000	560'0	0'8663	-			-	-	-	-	5'03x10 ⁻⁷
0,995	560'0	0'8663	0	0		0'000631	0'000631	0'00174	0'0974	25'7x10 ⁻⁷
0,985	559'6	0'8657	0'0006	0'000631		0'000654	0'001285	0'0242	0'0339	30'0x10 ⁻⁷
0,975	559'2	0'8651	0'0006	0'000654		0'000336	0'001621	0'0190	0'0529	10'9x10 ⁻⁶
0,965	559'0	0'8648	0'0003	0'000336		0'000687	0'002308	0'0287	0'0816	11'4x10 ⁻⁶
0,955	558'6	0'8642	0'0006	0'000687		0'000468	0'002776	0'0431	0'1247	26'4x10 ⁻⁶
0,945	558'4	0'8638	0'0004	0'000468		0'000715	0'003491	0'0781	0'2028	34'0x10 ⁻⁶
0,935	558'0	0'8632	0'0006	0'000715		0'000716	0'004207	0'0899	0'2927	91'0x10 ⁻⁵
0,925	557'6	0'8626	0'0006	0'000728	0'0000117	0'000716	0'004353	0'207	0'500	12'3x10 ⁻⁵
0,915	556'8	0'8624	0'0012	0'00148	0'0000154	0'00146	0'00596	0'255	0'755	8'78x10 ⁻⁴
0,905	556'0	0'8601	0'0013	0'00163	0'0000246	0'00161	0'00596	0'255	0'755	27'1x10 ⁻⁴
0,88	546'0	0'8447	0'0154	0'0197	0'0000820	0'0196	0'0256	3'60	4'36	18'6x10 ⁻³
0,80	501'0	0'7750	0'0697	0'0988	0'000115	0'0987	0'1243	24'8	29'2	38'0x10 ⁻³
0,72	370'0	0'5724	0'2026	0'3106	0'00515	0'3054	0'4297	114'8	144	16'7x10 ⁻⁴
0,64	218'0	0'3372	0'2352	0'3850	0'0198	0'3652	0'7949	181'6	326	35'0x10 ⁻⁴
0,56	164'0	0'2537	0'0835	0'1453	0'0362	0'1091	0'9040	67'9	394	54'1x10 ⁻⁵
0,48	140'0	0'2166	0'0371	0'0681	0'0360	0'0321	0'9361	24'1	418	12'6x10 ⁻⁵
0,40	124'0	0'1918	0'0248	0'0483	0'0357	0'0126	0'9487	11'2	429	26'5x10 ⁻⁵
0,32	109'0	0'1686	0'0232	0'0484	0'0327	0'0157	0'9644	16'3	445	
0,24	97'5	0'1508	0'0178	0'0395	0'0362	0'0033	0'9677	4'0	449	
0,16	86'0	0'1330	0'0178	0'0428	0'0367	0'0061	0'9738	8'7	458	
0,08	74'0	0'1145	0'0185	0'0487	0'0539					

Tabla 22

Computación resumida del sistema poroso del catalizador B,
envejecido, según el modelo "slit-shaped"

P/P _o	Vads. (mls)	V liqui- do(%) (mls)	ΔV (lfg)	$\Delta V \times R$ (mls)	$cxR \times \Delta t$ $\times \Sigma Sp \times 10^{-4}$ (mls)(%)	V_p (mls)	ΣV_p (mls)	$Sp = \frac{2V_p \times 10^4}{a^2}$ (m ²)	ΣSp	$\frac{\Delta V_p}{\Delta d}$
1.000	500.0	0.7735		0.00111		0.00111	0.00111	0.000578	0.000578	3'35.10-7
0.995	499.3	0.7724	0.0011	0.00111		0.00042	0.00153	0.0105	0.0111	3'35.10-7
0.985	499.0	0.7720	0.0002	0.00042		0.00087	0.00240	0.0381	0.0492	3'42.10-6
0.975	498.5	0.7712	0.0008	0.00087		0.00090	0.00330	0.0555	0.1047	8'03.10-6
0.965	498.0	0.7704	0.0008	0.00090		0.00263	0.00593	0.2095	0.3142	4'17.10-5
0.955	496.5	0.7681	0.0023	0.00263		0.00187	0.00780	0.1815	0.4957	4'56.10-5
0.945	495.5	0.7665	0.0016	0.00187		0.00203	0.00983	0.2306	0.7263	7'51.10-5
0.935	494.4	0.7648	0.0017	0.00203		0.00182	0.01161	0.2311	0.9574	8'47.10-5
0.925	493.4	0.7633	0.0015	0.00182	0.000042	0.00272	0.01428	0.3897	1.3471	16'7.10-5
0.915	492.0	0.7611	0.0022	0.00272	0.000050	0.00300	0.01811	0.6177	1.9648	29'4.10-5
0.905	490.0	0.7580	0.0031	0.00300	0.000066	0.00984	0.02774	1.816	3.781	43'1.10-5
0.88	485.0	0.7503	0.0077	0.00984	0.000213	0.00963	0.02774	67'826	71'607	60'1.10-4
0.80	385.0	0.5956	0.1547	0.2194	0.000997	0.2184	0.2461	140'128	211'74	199.10-4
0.72	242.0	0.3744	0.2212	0.3391	0.01262	0.3265	0.5726	105'28	317'02	199.10-4
0.64	155.0	0.2398	0.1346	0.2203	0.02918	0.1911	0.7637	41'68	366'57	94'9.10-4
0.56	119.0	0.1841	0.0557	0.0969	0.03519	0.0617	0.8254	7.87	371'21	21'3.10-4
0.48	104.0	0.1609	0.0232	0.0426	0.03275	0.0098	0.8352	4'64	-	13'6.10-4
0.40	92.0	0.1423	0.0186	0.0362	0.03127	0.0049	0.8401	-	-	-
0.32	84.0	0.1299	0.0124	0.0259	0.0283	-	-	-	-	-
0.24	76.0	0.1176	0.0123	0.0273		-	-	-	-	-
0.16	67.0	0.1036	0.0140	0.0337		-	-	-	-	-
0.08	57.0	0.0882	0.0154	0.0406		-	-	-	-	-

Tabla 23

Computación resumida del sistema poroso del catalizador B.1, según el modelo "slit-shaped"

P/P _o	Vads. (mls)	V líqui- do(*) (mls)	ΔV (líq.)	$\Delta V \times R$ (mls)	$c \times R \times \Delta t$ $\times \Sigma Sp \times 10^{-4}$ (mls)(**)	V _p (mls)	ΣV (mls)	$Sp = \frac{2V_p \times 10^4}{a}$ (m ²)	ΣSp	$\frac{\Delta V_p}{\Delta d}$
1,000	230	0'3558	0'0003	0'0003033		0'000303	0'000303	0'00159	0'00159	0'00159
0,995	229'8	0'3555	0'0002	0'000211		0'000211	0'000514	0'00532	0'00691	0'168 x 10 ⁻⁶
0,985	229'7	0'3553	0'0001	0'000109		0'000109	0'000623	0'00478	0'01169	0'429 x 10 ⁻⁶
0,975	229'6	0'3552	0'0005	0'000560		0'000560	0'001183	0'0345	0'0462	5'00 x 10 ⁻⁶
0,965	229'3	0'3547	0'0003	0'000345		0'000345	0'001528	0'0274	0'0736	5'47 x 10 ⁻⁶
0,955	229'1	0'3544	0'0000	0		0	0	0	0'0736	0
0,945	229'1	0'3544	0'0000	0		0	0	0	0'0736	0
0,935	229'1	0'3544	0'0000	0		0	0	0	0'0736	0
0,925	228'3	0'3532	0'0012	0'00145	0'00000430	0'00145	0'00298	0'1883	0'2619	58'0 x 10 ⁻⁶
0,915	228'2	0'3530	0'0002	0'000247	0'0000137	0'000233	0'00321	0'0340	0'2959	14'5 x 10 ⁻⁶
0,905	228'0	0'3527	0'0003	0'000377	0'0000145	0'000362	0'00357	0'0583	0'3542	27'8 x 10 ⁻⁶
0,88	227'4	0'3518	0'0009	0'00115	0'0000385	0'00111	0'00468	0'2094	0'5636	49'7 x 10 ⁻⁶
0,80	222'3	0'3439	0'0079	0'0112	0'000149	0'0111	0'0158	3'447	4'011	30'5 x 10 ⁻⁶
0,72	199'5	0'3086	0'0353	0'0541	0'000707	0'0534	0'0692	22'91	26'92	325 x 10 ⁻⁵
0,64	162'0	0'2506	0'0580	0'0949	0'00371	0'0912	0'1604	30'24	77'16	95'0 x 10 ⁻⁴
0,56	128'0	0'1980	0'0526	0'0915	0'00856	0'0829	0'2433	56'01	133'17	127 x 10 ⁻⁴
0,48	98'0	0'1516	0'0464	0'0852	0'0122	0'0730	0'3163	58'63	191'80	158 x 10 ⁻⁴
0,40	86'2	0'1334	0'0182	0'0355	0'0164	0'0191	0'3354	18'10	209'90	53'0 x 10 ⁻⁴
0,32	76'7	0'1187	0'0147	0'0306	0'0160	0'0146	0'3500	16'04	225'94	50'3 x 10 ⁻⁴
0,24	66'0	0'1021	0'0166	0'0369	0'0184	0'0185	0'3685	23'87	249'81	71'1 x 10 ⁻⁴
0,16	54'1	0'08369	0'0184	0'0450	0'0204	0'0246	0'3931	37'27	287'08	106 x 10 ⁻⁴
0,08	43'8	0'06776	0'0159	0'0419	0'0337	0'0082	0'4013	15'18	302'26	32'8 x 10 ⁻⁴

Tabla 24

Computación resumida del sistema poroso del catalizador B.2, según el modelo "slit-shaped"

P/P _o	Vads. (mls)	V líqui- do($\frac{\pi}{4}$) (mls)	ΔV (líq)	ΔV_{xR} (mls)	$c_{xR} \Delta t$ $\times \Sigma Sp \times 10^{-4}$ (mls)($\frac{\pi}{4}$)	V_p (mls)	ΣV_p (mls)	$Sp = \frac{2V \times 10^4}{p \cdot d}$ (m ²)	ΣSp	$\frac{\Delta V_p}{\Delta d}$
1,000	442'0	0'6838	-	0'00081		0'00081	0'00081	0'00426	0'00426	0'6x10 ⁻⁶
0,995	441'5	0'6830	0'0008	0'00081		0'00081	0'00165	0'0211	0'0254	0'670x10 ⁻⁶
0,985	441'0	0'6822	0'0008	0'00084		0'00084	0'00165	0'0333	0'0587	2'59x10 ⁻⁶
0,975	440'5	0'6815	0'0007	0'00076		0'00076	0'00241	0'0481	0'1068	6'96x10 ⁻⁶
0,965	440'1	0'6808	0'0007	0'00078		0'00078	0'00319	0'0088	0'1156	1'74x10 ⁻⁶
0,955	440'0	0'6807	0'0001	0'00011		0'00011	0'00330	0'0912	0'2068	22'9x10 ⁻⁶
0,945	439'5	0'6799	0'0008	0'00094		0'00094	0'00424	0'1079	0'3147	35'1x10 ⁻⁶
0,935	439'0	0'6791	0'0008	0'00095		0'00095	0'00519	0'0441	0'3588	16'1x10 ⁻⁶
0,925	438'8	0'6788	0'0003	0'00036	0'000018	0'00034	0'00553	0'1240	0'4828	53'1x10 ⁻⁶
0,915	438'3	0'6781	0'0007	0'00087	0'000019	0'00085	0'00638	0'0983	0'5811	46'9x10 ⁻⁶
0,905	438'0	0'6776	0'0005	0'00063	0'000024	0'00061	0'00699	0'3735	0'9546	8'87x10 ⁻⁴
0,88	437'0	0'6760	0'0016	0'00204	0'000063	0'00198	0'00897	11'49	12'44	10'1x10 ⁻⁴
0,80	420'0	0'6497	0'0263	0'0373	0'00025	0'0370	0'0461	207'68	220'12	295'10 ⁻⁴
0,72	215'0	0'3326	0'3171	0'4861	0'0022	0'4839	0'530	92'78	312'90	175'10 ⁻⁴
0,64	136'5	0'2112	0'1214	0'1987	0'0303	0'1684	0'698	21'08	334'98	48'0'10 ⁻⁴
0,56	112'0	0'1733	0'0379	0'0659	0'0347	0'0312	0'729	5'06	340'04	13'6'10 ⁻⁴
0,48	99'0	0'1532	0'0201	0'0369	0'0306	0'0063	0'735	8'34	348'38	24'4'10 ⁻⁴
0,40	86'5	0'1338	0'0194	0'0378	0'0290	0'0088	0'744	0'769	349'15	2'41x10 ⁻⁴
0,32	78'0	0'1207	0'0131	0'0273	0'0266	0'0007	0'745	20'77	369'92	61'9x10 ⁻⁴
0,24	66'4	0'1027	0'0180	0'0400	0'0239	0'0161	0'761	1'66	371'58	4'78'10 ⁻⁴
0,16	58'0	0'0897	0'0130	0'0313	0'0302	0'0011	0'762	-	-	-
0,08	50'0	0'0774	0'0123	0'0324	0'0437	-	-	-	-	-

Tabla 25

Computación resumida del sistema poroso del catalizador C, según el modelo "Slit-shaped".

P/P _o	Vads. (mls)	V líquido do(*) (mls)	ΔV (líq)	ΔVxR (mls)	CxRxΔt xISp x 10 ⁻⁴ (mls)(**)	V _p (mls)	ΣV _p (mls)	$S_p = \frac{2V_p \times 10^4}{d^2}$ (m ²)	ΣSp	$\frac{\Delta V_p}{\Delta d}$
1,000										
0,995										
0,985										
0,975										
0,965	12'00	0'01856				0'00105	0'00105	0'0836	0'0836	16'6.10-6
0,955	11'40	0'01764	0'00092	0'00105		0'00131	0'00236	0'1271	0'2107	319.10-6
0,945	10'68	0'01652	0'00112	0'00131		0'00081	0'00317	0'0920	0'3027	30'0.10-6
0,935	10'24	0'01584	0'00068	0'00081		0'00066	0'00383	0'0857	0'3884	31'4.10-6
0,925	9'88	0'01528	0'00056	0'00068	0'000017	0'00066	0'00449	0'0963	0'4847	41'2.10-6
0,915	9'52	0'01473	0'00055	0'00068	0'000020	0'00053	0'00502	0'0854	0'5701	40'7.10-6
0,905	9'24	0'01429	0'00044	0'00055	0'000024	0'00096	0'00598	0'1811	0'7512	43'0.10-6
0,88	8'72	0'01349	0'00080	0'00102	0'000062	0'00096	0'00890	0'9068	1'658	79'8.10-6
0,80	7'30	0'01129	0'00220	0'00312	0'000198	0'00292	0'01166	1'184	2'842	168.10-6
0,72	6'01	0'00930	0'00199	0'00305	0'000292	0'00276	0'01292	0'694	3'536	131.10-6
0,64	5'36	0'00829	0'00101	0'00165	0'000392	0'00126	0'01403	0'750	4'286	170.10-6
0,56	4'80	0'00743	0'00086	0'00150	0'000392	0'00111	0'01507	0'835	5'121	226.10-6
0,48	4'30	0'00665	0'00078	0'00143	0'000391	0'00104	0'01601	0'890	6'011	261.10-6
0,40	3'84	0'00594	0'00071	0'00138	0'000437	0'00094	0'01716	1'263	7'274	396.10-6
0,32	3'34	0'00517	0'00077	0'00161	0'000459	0'00115	0'01777	0'787	8'061	234.10-6
0,24	2'93	0'00453	0'00054	0'00120	0'000589	0'00061	0'01862	1'287	9'348	369.10-6
0,16	2'52	0'00390	0'00063	0'00151	0'000659	0'00085	0'02029	3'092	12'440	668.10-6
0,08	1'84	0'00285	0'00105	0'00277	0'00110	0'00167				

Tabla 26

Computación resumida del sistema poroso del catalizador D, según el modelo "Slit-shaped"

P/P _o	Vads. (mls)	V líqui- do(*) (mls)	ΔV (líq.)	$\Delta V \times R$ (mls)	$c \times R \times \Delta t$ $\times \Sigma Sp \times 10^{-4}$ (mls)(**)	V_p (mls)	ΣV_p (mls)	$Sp = \frac{2V_p}{\bar{d}}$ (m ²)	ΣSp	$\frac{\Delta V_p}{\Delta d}$
1,000	36'3	0'0562	0'0002	0'00022		0'000220	0'000220	0'00208	0'00208	
0,995	36'2	0'0560	0'0003	0'000316		0'000316	0'000536	0'00945	0'01143	
0,985	36'0	0'0557	0'0005	0'000545		0'000545	0'001081	0'0264	0'03790	
0,975	35'7	0'0552	0'0004	0'000448		0'000448	0'001529	0'0295	0'06740	
0,965	35'4	0'0548	0'0005	0'000573	0'0000093	0'000564	0'002093	0'0470	0'1144	
0,955	35'1	0'0543	0'0005	0'000585	0'0000100	0'000575	0'002668	0'0583	0'1727	
0,945	34'8	0'0538	0'0007	0'000838	0'0000119	0'000822	0'003490	0'0964	0'2691	
0,935	34'3	0'0531	0'0007	0'000850	0'0000156	0'000834	0'004324	0'1114	0'3805	
0,925	33'9	0'0524	0'0006	0'000742	0'0000200	0'000722	0'005046	0'1182	0'4987	
0,915	33'5	0'0518	0'0007	0'000880	0'0000245	0'000855	0'005901	0'1416	0'6403	
0,905	33'0	0'0511	0'0016	0'00204	0'0000695	0'00197	0'007780	0'4033	1'044	
0,88	32'0	0'0495	0'0059	0'00837	0'000275	0'00809	0'01596	2'635	3'679	
0,80	28'2	0'0436	0'0038	0'00583	0'000648	0'00518	0'02114	2'302	5'981	
0,72	25'7	0'0398	0'0033	0'00540	0'000824	0'00458	0'02572	2'587	8'568	
0,64	23'6	0'0365	0'0035	0'00609	0'000915	0'00514	0'03086	3'557	12'13	
0,56	21'3	0'0330	0'0078	0'01432	0'001108	0'0132	0'0441	10'86	22'99	
0,48	16'3	0'0252	0'0059	0'01149	0'001961	0'00953	0'0536	9'207	23'20	
0,40	12'5	0'0193	0'0026	0'00542	0'002460	0'00296	0'0566	3'325	35'52	
0,32	10'8	0'0167	0'0020	0'00440	0'00289	0'00151	0'0581	1'986	37'51	
0,24	9'5	0'0147	0'0022	0'00529	0'00306	0'00223	0'0603	3'457	40'97	
0,16	8'1	0'0125	0'0021	0'00553	0'00481	0'00072	0'0600	1'384	42'35	
0,08	6'7	0'0104								

Tabla 27

Computación resumida del sistema poroso del catalizador E, según el modelo "Slit-shaped"

P/P _o	V _{ads.} (mls)	V _{liqui- do} (*) (mls)	ΔV (líq)	ΔV _{xR} (mls)	cxRxΔt xΣSp _x 10 ⁻⁴ (mls)(**)	V _p (mls)	ΣV _p (mls)	Sp= 2V _p x10 ⁴ (m ²)	ΣSp	ΔV _p Δd
1,000		0'5883				0'00040	0'00040	0'00212	0'00212	0'0000013
0,995		0'5879	0'004	0'000404		0'00168	0'00208	0'0259	0'0280	0'0000034
0,985		0'5863	0'0016	0'00168		0'00087	0'00295	0'0322	0'0602	0'0000010
0,975		0'5855	0'0008	0'000872		0'00112	0'00407	0'0627	0'1229	0'0000029
0,965		0'5845	0'0010	0'001120		0'00183	0'00590	0'136	0'259	0'0000065
0,955		0'5829	0'0016	0'00283		0'00269	0'00859	0'247	0'506	0'0000075
0,945		0'5806	0'0023	0'00269		0'00203	0'01062	0'221	0'727	0'000108
0,935		0'5789	0'0017	0'00203		0'00227	0'01289	0'285	1'012	0'000173
0,925		0'5770	0'0019	0'00231	0'0000420	0'00279	0'01568	0'388	1'100	0'000218
0,915		0'5747	0'0023	0'00284	0'0000531	0'00284	0'01852	0'450	1'550	0'000347
0,905		0'5724	0'0023	0'00289	0'0000540	0'00775	0'02627	1'42	2'97	0'000196
0,88		0'5662	0'0062	0'00792	0'000168	0'0715	0'0978	17'9	20'9	0'00911
0,80		0'5152	0'0510	0'00723	0'000783	0'1458	0'2436	54'9	75'7	0'0157
0,72		0'4177	0'0975	0'1495	0'00368	0'1516	0'3952	75'4	151'1	0'0148
0,64		0'3187	0'0990	0'1620	0'0104	0'0963	0'4915	60'0	211'1	0'0100
0,56		0'2537	0'0650	0'1131	0'0168	0'0461	0'5576	34'6	245'7	0'0752
0,48		0'2181	0'0356	0'0654	0'0193	0'0271	0'5847	24'0	269'7	0'0734
0,40		0'1934	0'0247	0'0481	0'0210	0'0213	0'6060	22'2	291'9	0'0803
0,32		0'1733	0'0201	0'0419	0'0206	0'0209	0'6269	25'3	317'2	0'0817
0,24		0'1532	0'0201	0'0446	0'0237	0'0188	0'6457	26'8	344'0	0'00564
0,16		0'1346	0'0186	0'0447	0'0259	0'0141	0'6598	24'3	368'3	
0,08		0'1139	0'0207	0'0545	0'0404					

Tabla 28

Computación resumida del sistema poroso del catalizador F, según el modelo "Slit-shaped"

P/P _o	Vads. (mls)	V liqui- do(†) (mls)	ΔV (lfg)	$\Delta V \times R$ (mls)	$cxR \times \Delta t$ $\times \Sigma Sp \times 10^{-4}$ (mls)(††)	V_p (mls)	ΣV_p (mls)	$Sp = \frac{2V_p}{d^2}$ (m ²)	ΣSp	$\frac{\Delta V_p}{\Delta d}$
1,000	326'0	0'5043	0'0015	0'00152		0'00152	0'00152	0'00800	0'00800	2'60x10 ⁻⁶
0,995	325'0	0'5028	0'0031	0'00326		0'00326	0'00478	0'0822	0'0902	25'8x10 ⁻⁶
0,985	323'0	0'4997	0'0047	0'00512		0'00512	0'00990	0'2245	0'3147	1'08x10 ⁻⁴
0,975	320'0	0'4950	0'0108	0'0121		0'0121	0'01111	0'7469	1'0616	1'96x10 ⁻⁴
0,965	313'0	0'4842	0'0108	0'0124		0'0124	0'01135	0'9880	2'0496	2'65x10 ⁻⁴
0,955	306'0	0'4734	0'0108	0'0109		0'0109	0'01244	1'058	3'108	5'48x10 ⁻⁴
0,945	300'0	0'4641	0'0093	0'0148		0'0148	0'01392	1'683	4'791	5'23x10 ⁻⁴
0,935	292'0	0'4517	0'0124	0'0113	0'0003	0'0110	0'0249	1'428	6'219	10'5x10 ⁻⁴
0,925	286'0	0'4424	0'0093	0'0172	0'0003	0'0169	0'0418	1'737	7'956	13'1x10 ⁻⁴
0,915	277'0	0'4285	0'0139	0'0175	0'0004	0'0171	0'0589	2'758	10'714	39'3x10 ⁻⁴
0,905	268'0	0'4146	0'0139	0'0175	0'0012	0'0877	0'1466	15'60	26'31	63'3x10 ⁻⁴
0,88	223'0	0'3450	0'0696	0'0889	0'0069	0'2300	0'3766	71'42	97'73	53'1x10 ⁻⁴
0,80	115'0	0'1779	0'1671	0'2369	0'0172	0'0872	0'4638	37'42	135'15	18'0x10 ⁻⁴
0,72	71'0	0'1098	0'0681	0'1044	0'0186	0'0173	0'4811	9'53	144'68	7'69x10 ⁻⁴
0,64	56'8	0'0879	0'0219	0'0359	0'0161	0'0050	0'4861	3'37	148'05	7'82x10 ⁻⁴
0,56	49'0	0'0758	0'0121	0'0211	0'0135	0'0036	0'4897	2'89	150'94	
0,48	43'0	0'0665	0'0093	0'0171	0'0129					
0,40	40'0	0'0619	0'0046	0'0090						
0,32	36'0	0'0557	0'0062	0'0129						
0,24	33'0	0'0511	0'0046	0'0102						
0,16	30'0	0'0464	0'0047	0'0113						
0,08	25'0	0'0387	0'0077	0'0203						

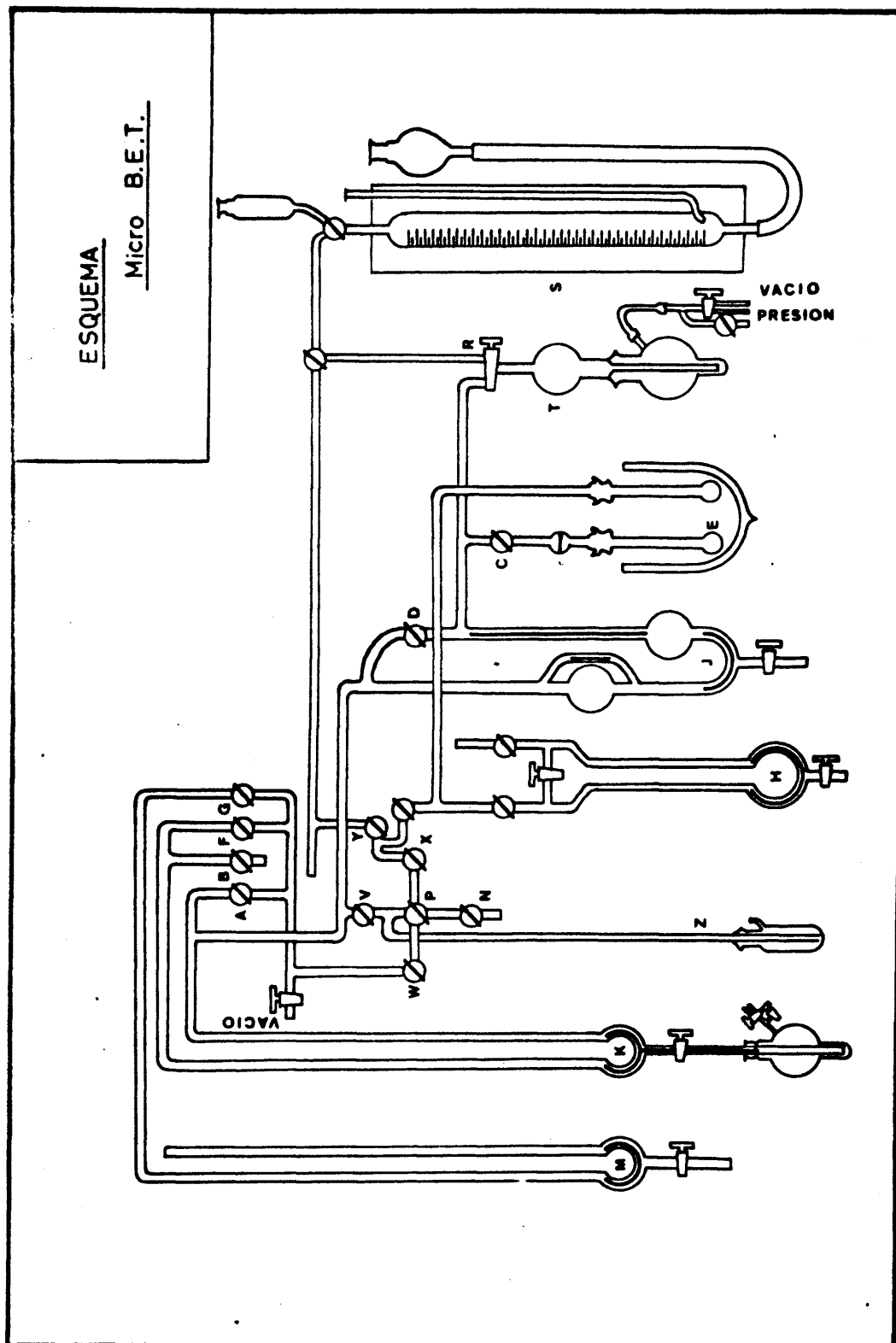


Figura 55

Esquema del aparato de adsorción "Micro-B.E.T."

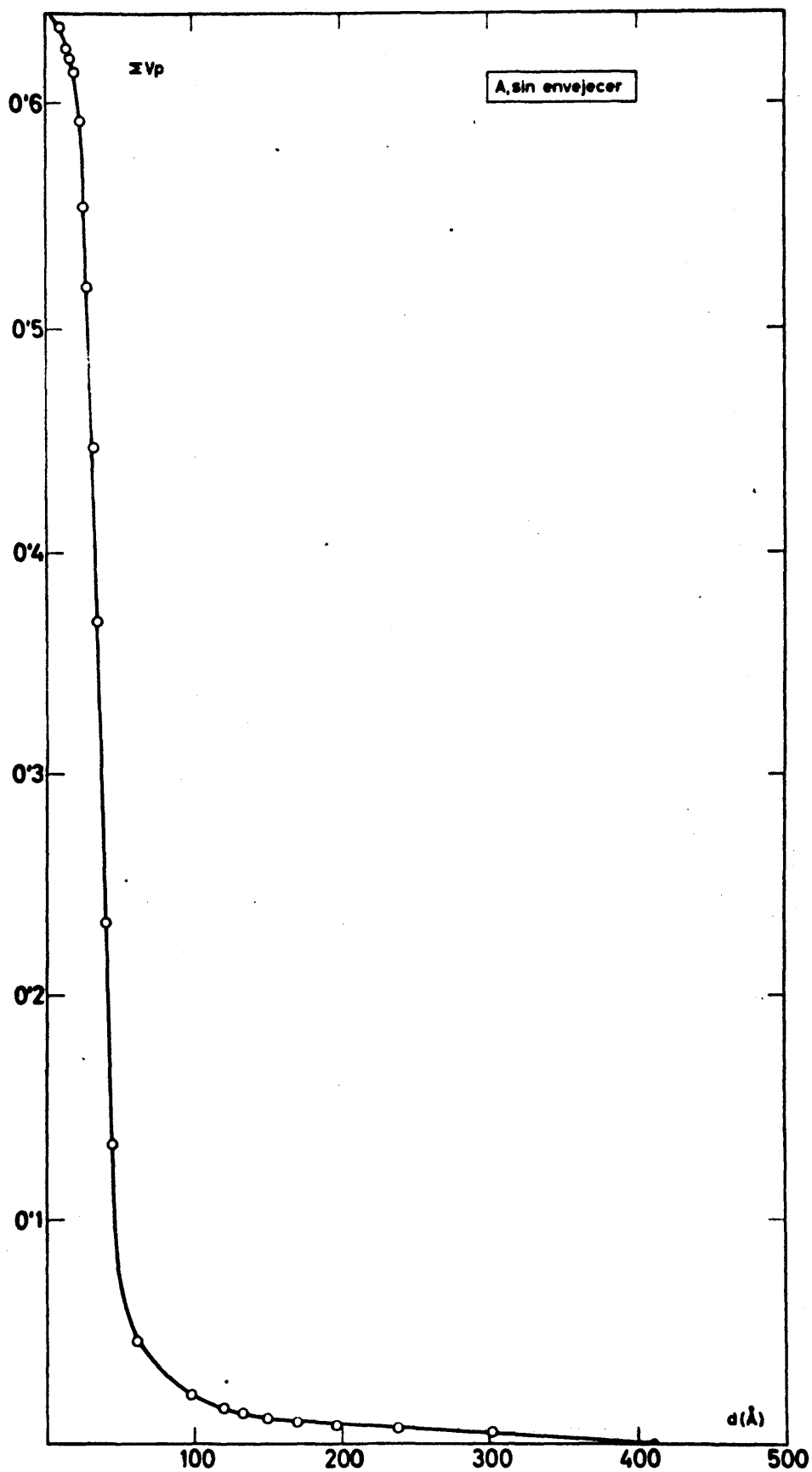


Figura 56

Volumen acumulado de poros del catalizador A.

En este tipo de representaciones, V_p (ml/g) representa el volumen de poros de d igual o mayor que la correspondiente abscisa.

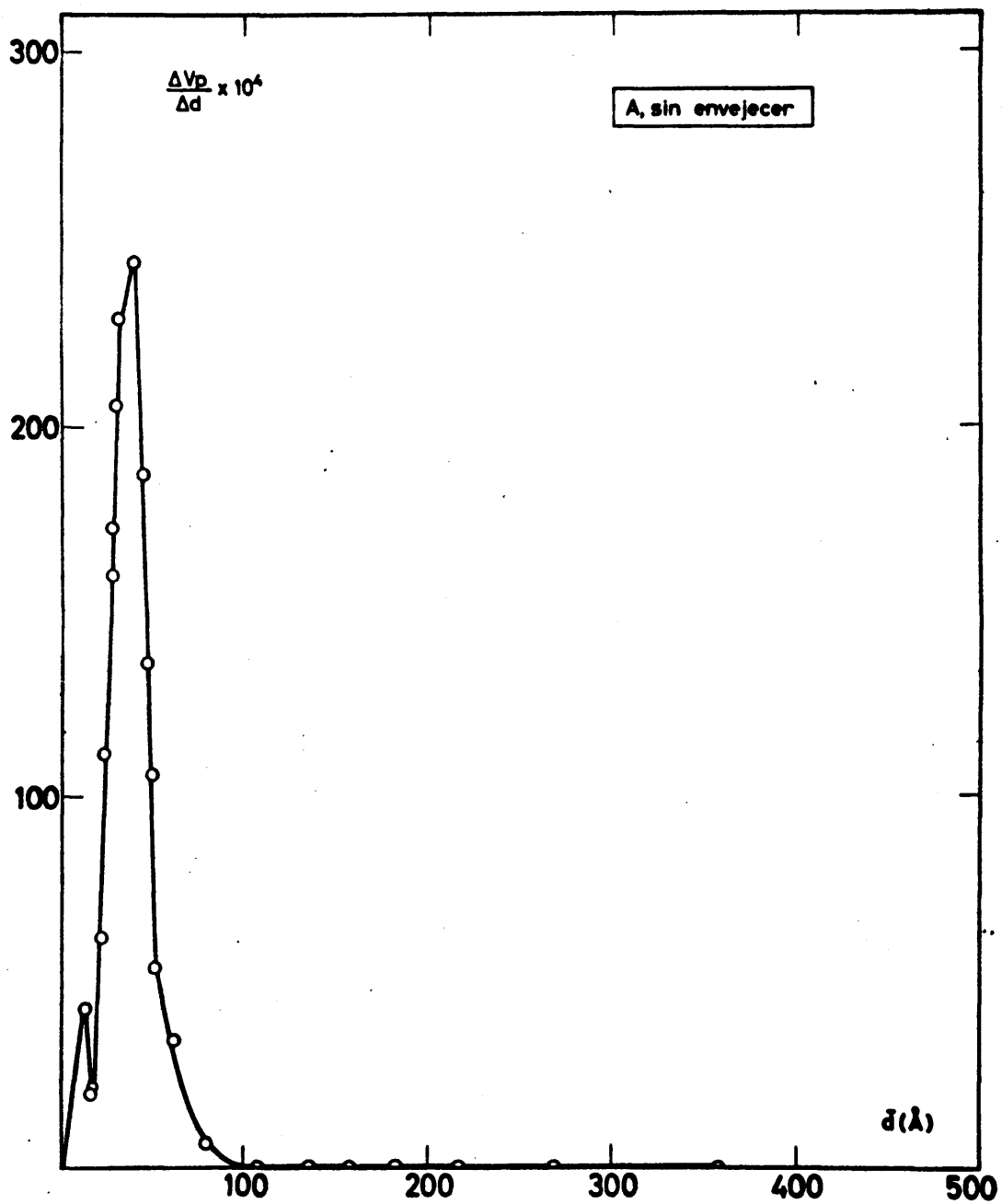


Figura 57

Curva de distribución de volumen de poros
del compuesto A.

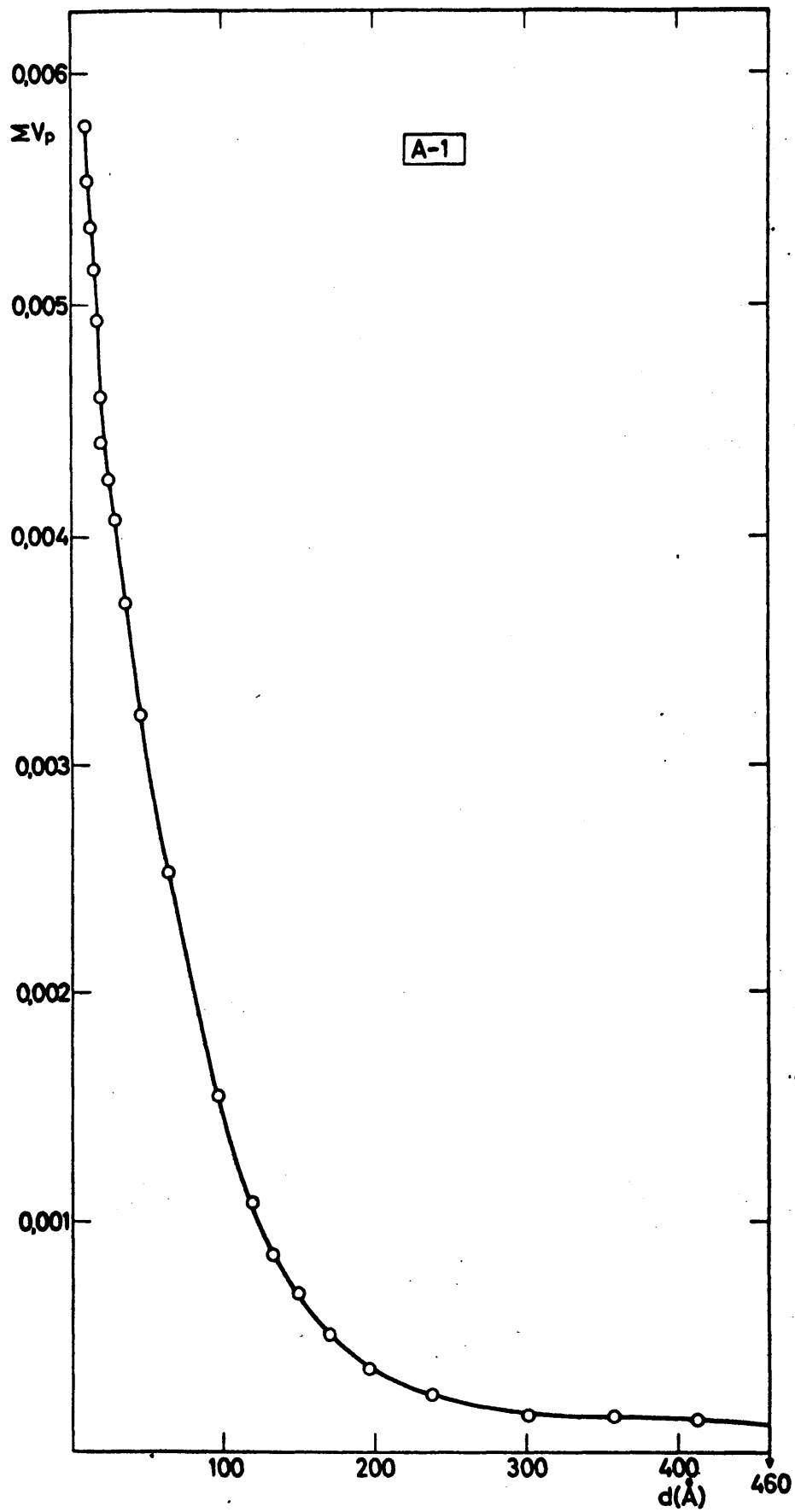


Figura 58
Volumen acumulado de poros (ΣV_p) frente a d ,
del compuesto A.1

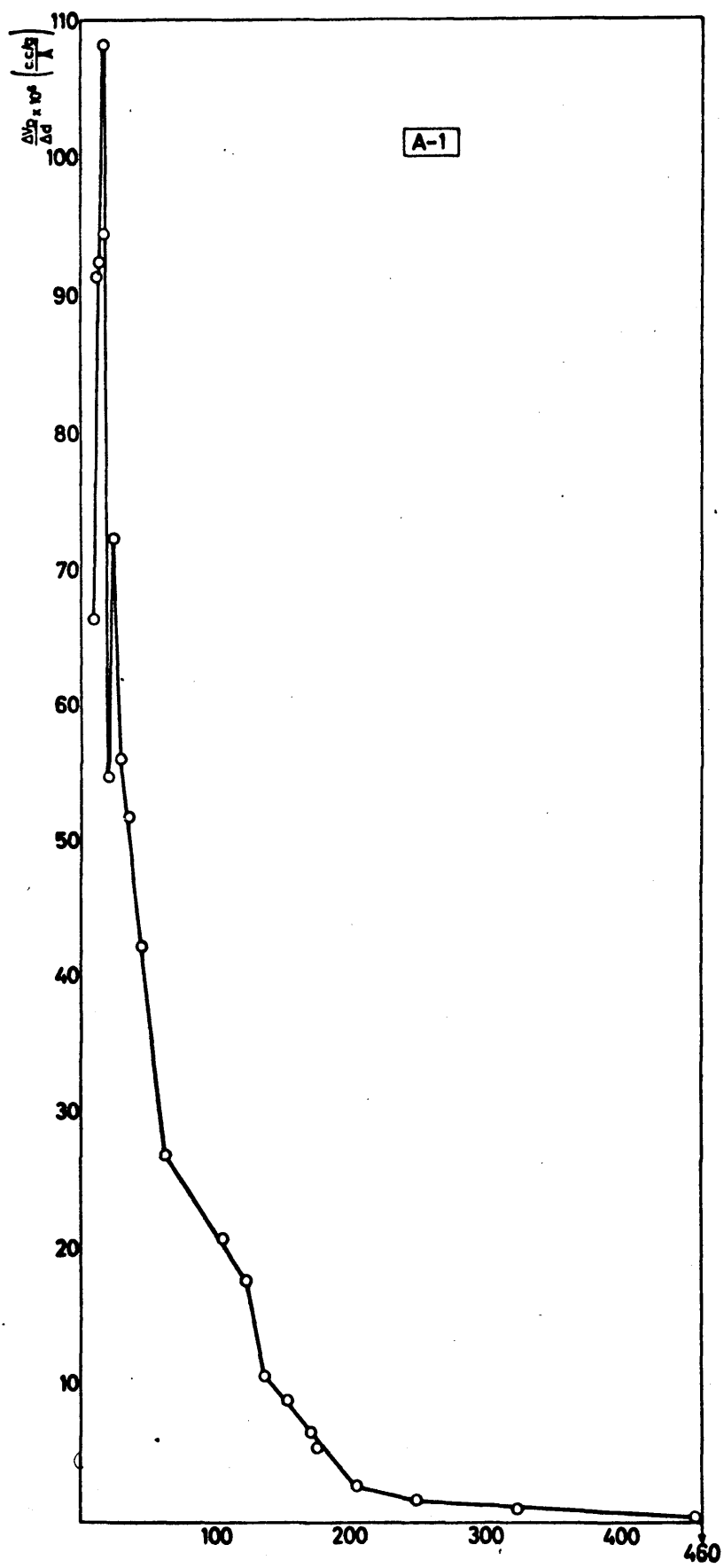


Figura 59

Curva de distribución de volumen de poros del compuesto A.

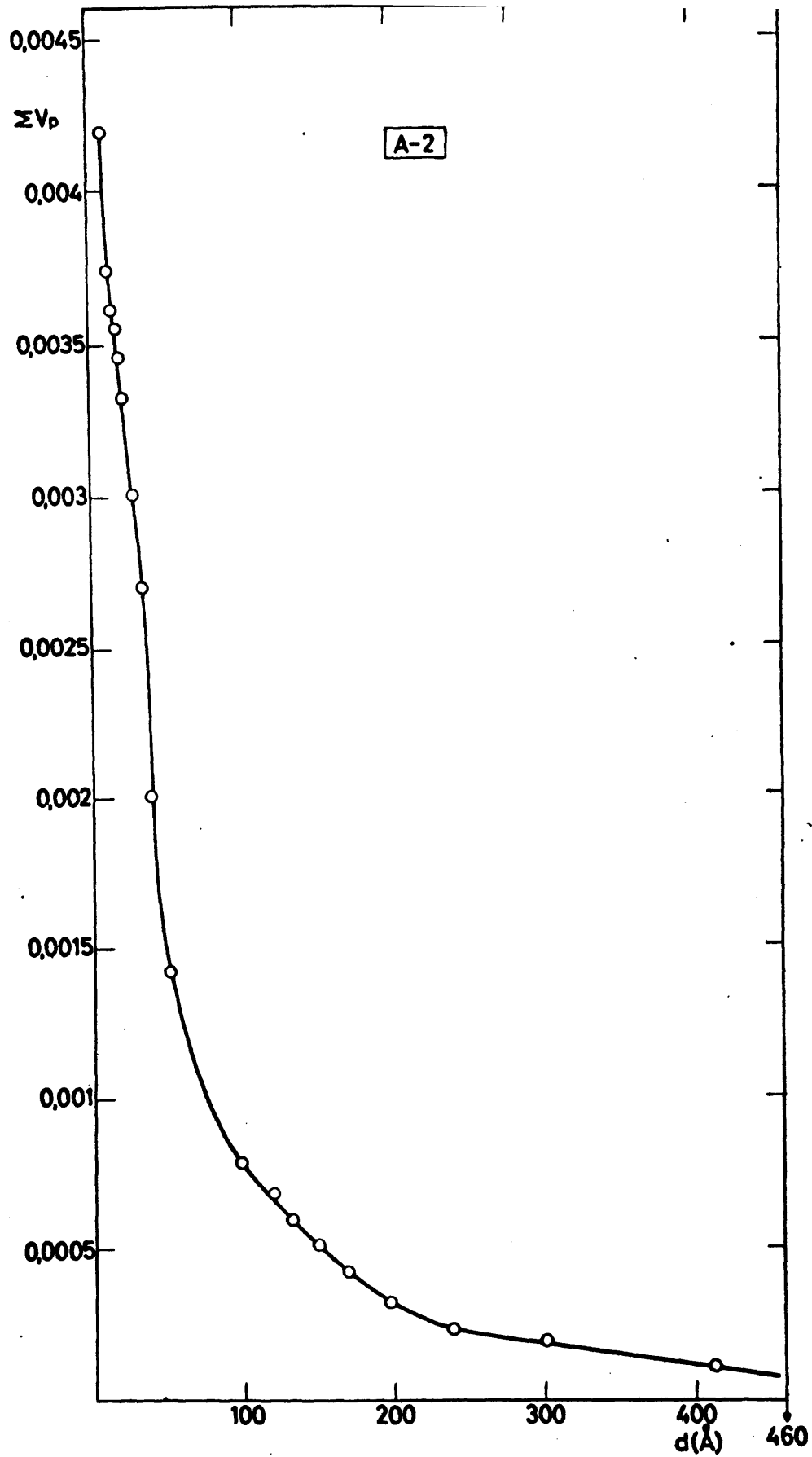


Figura 60

Volumen acumulado de poros (ΣV_p) frente a d ,
del compuesto A.2

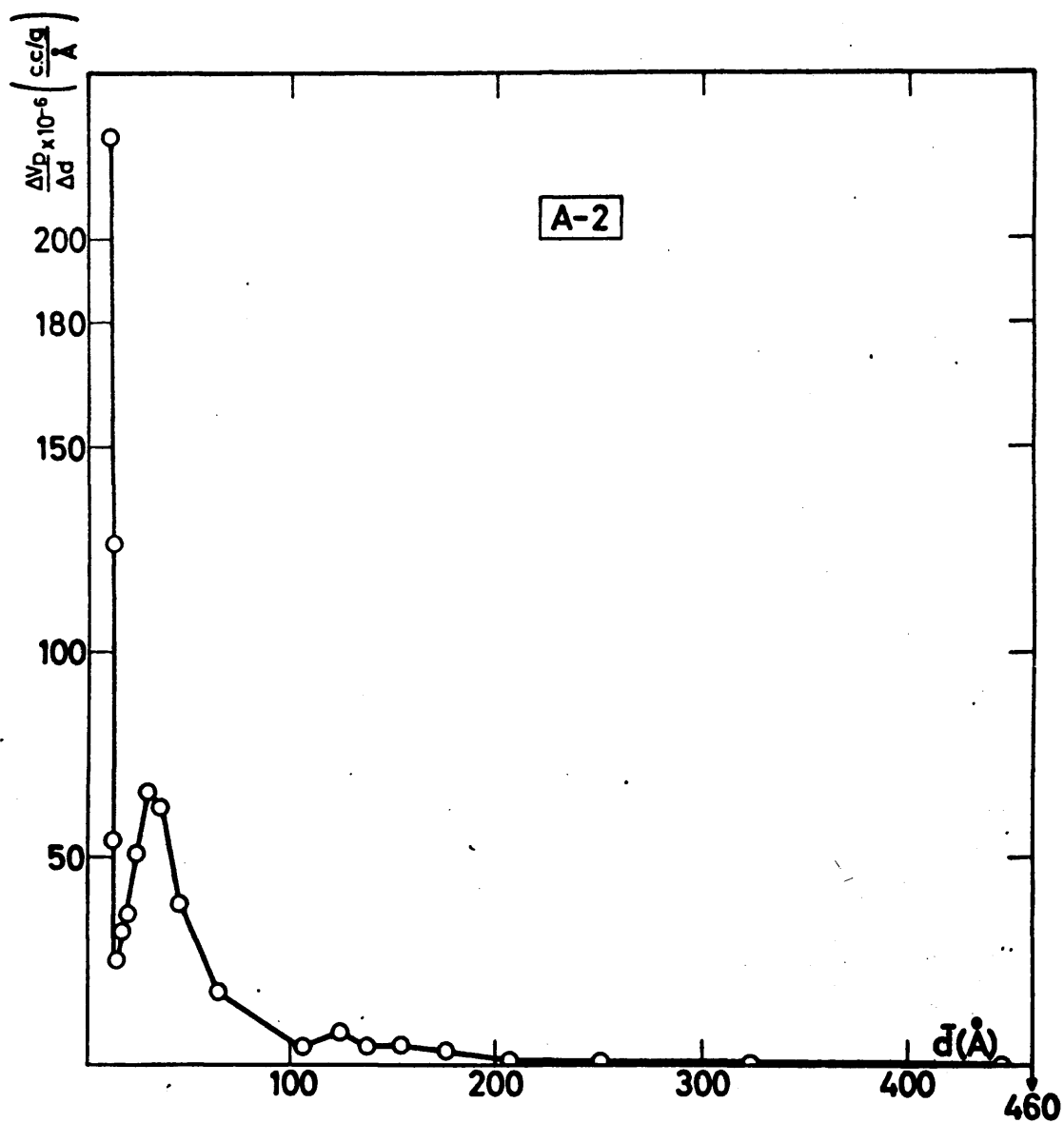


Figura 61
Curva de distribución de volumen de poros del
compuesto A.2

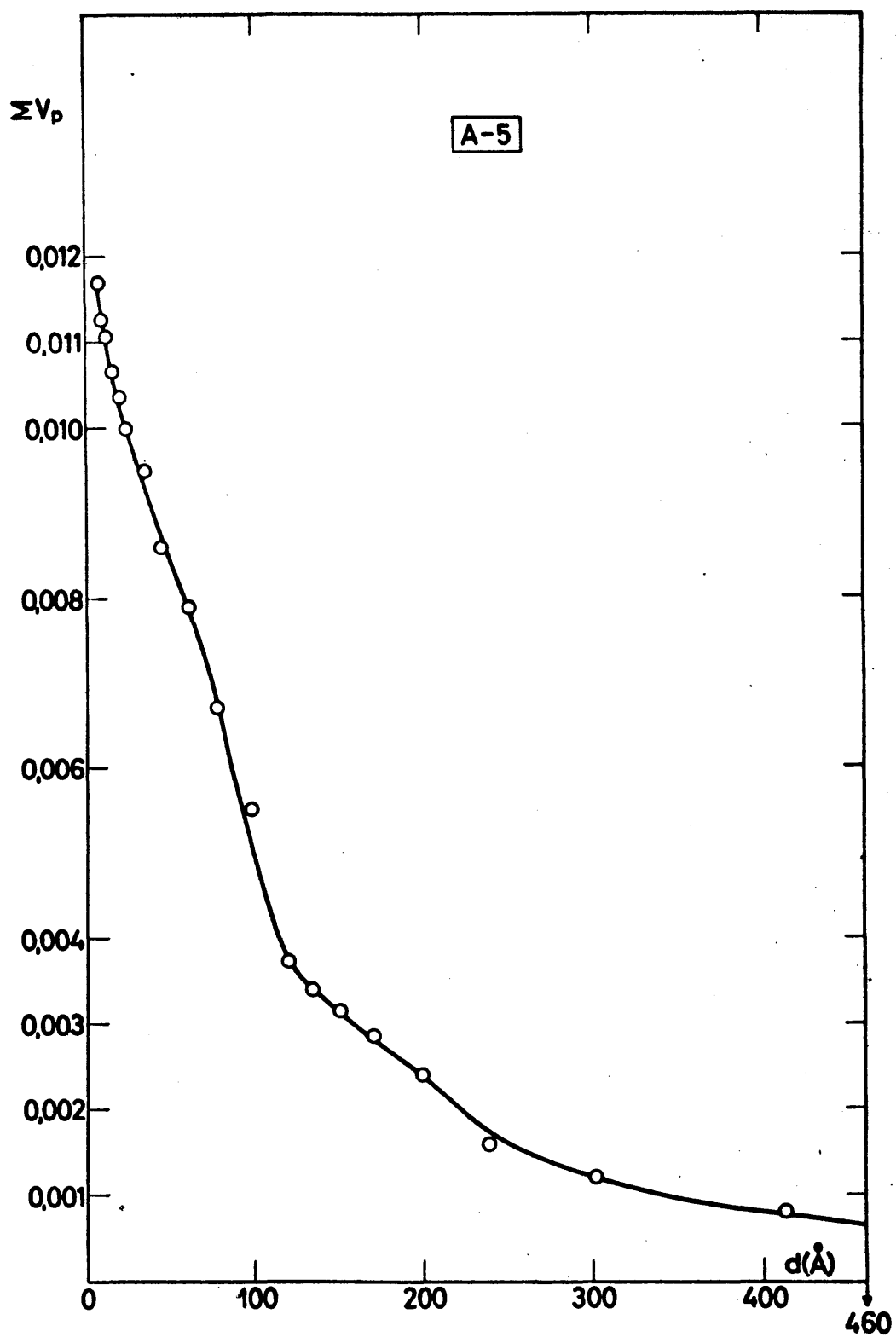


Figura 62
Volumen acumulado de poros (ΣV_p) frente a d ,
del compuesto A.5

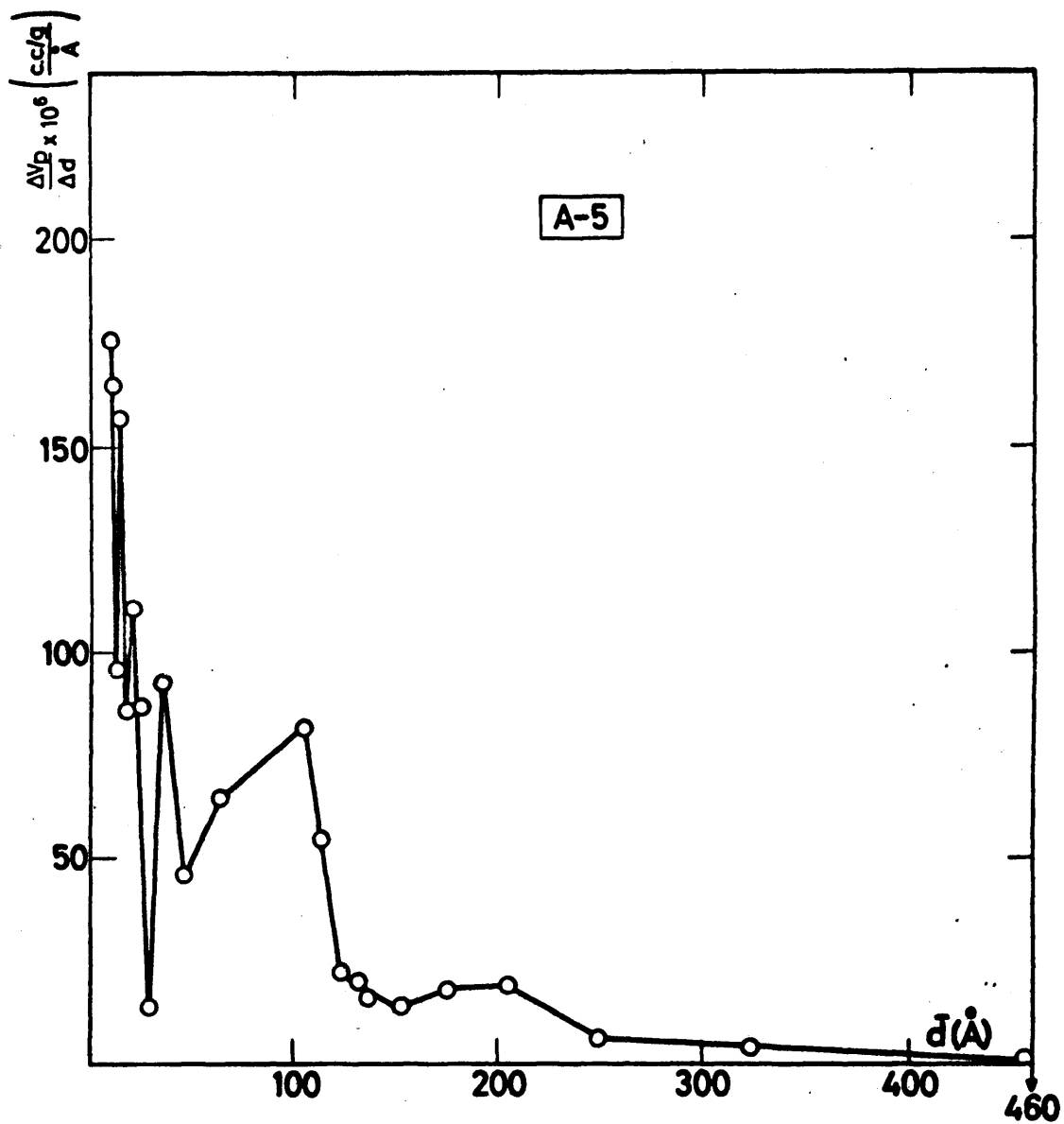


Figura 63

Curva de distribución de volumen de poros del
compuesto A.5

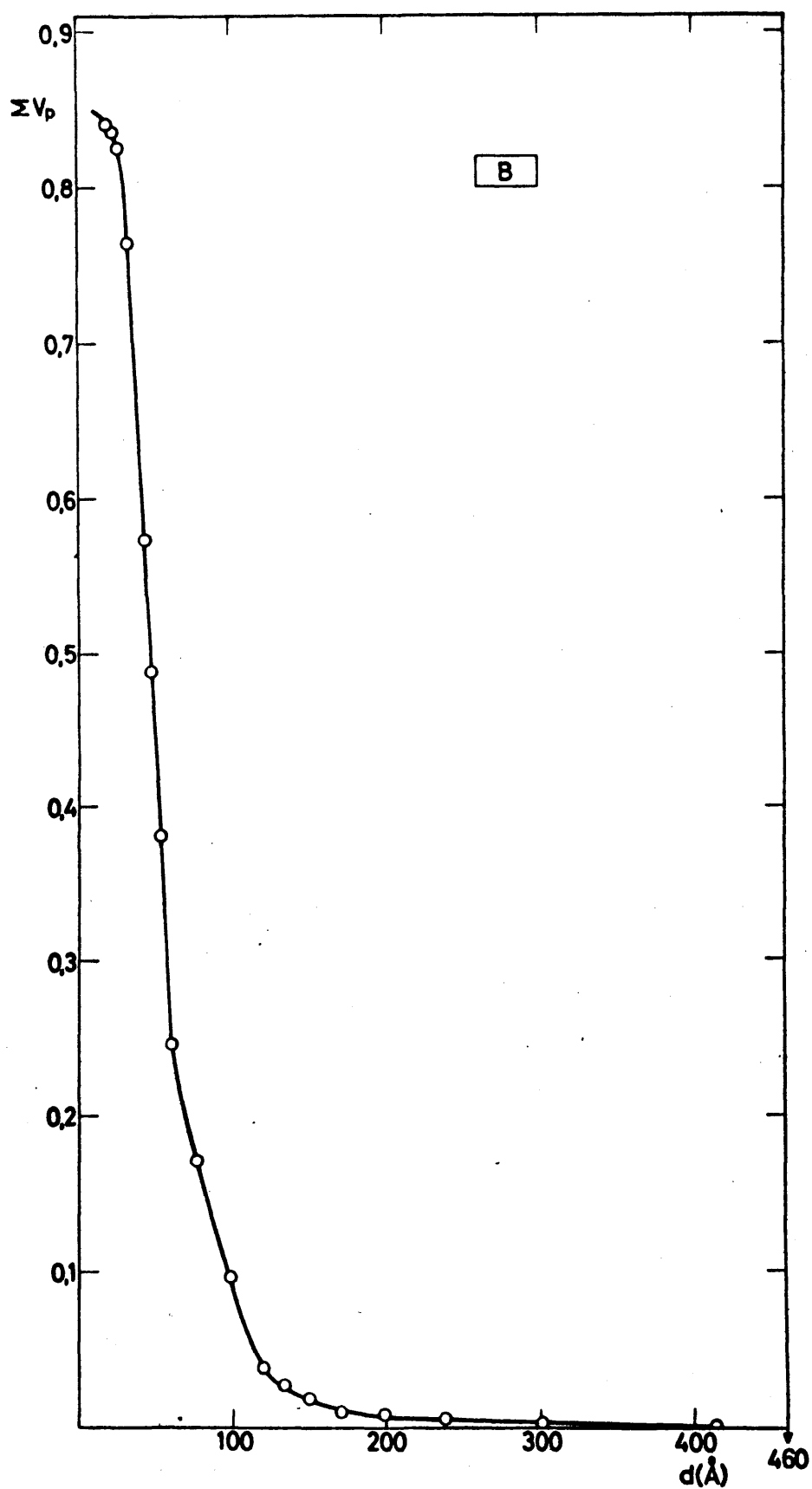


Figura 64

Volumen acumulado de poros (ΣV_p) frente a d ,
del compuesto B envejecido.

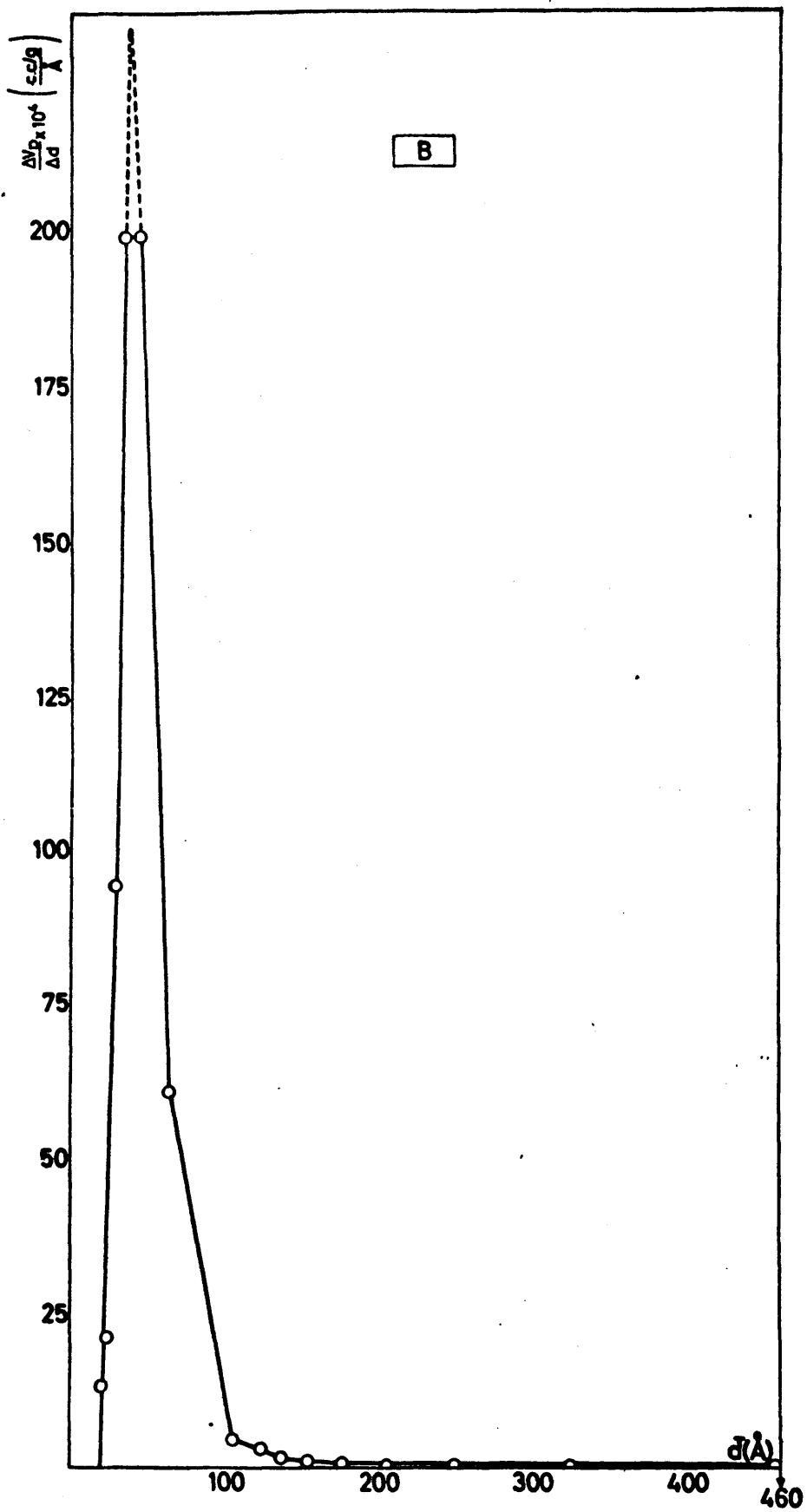


Figura 65
Curva de distribución de volumen de poros del
compuesto B envejecido.

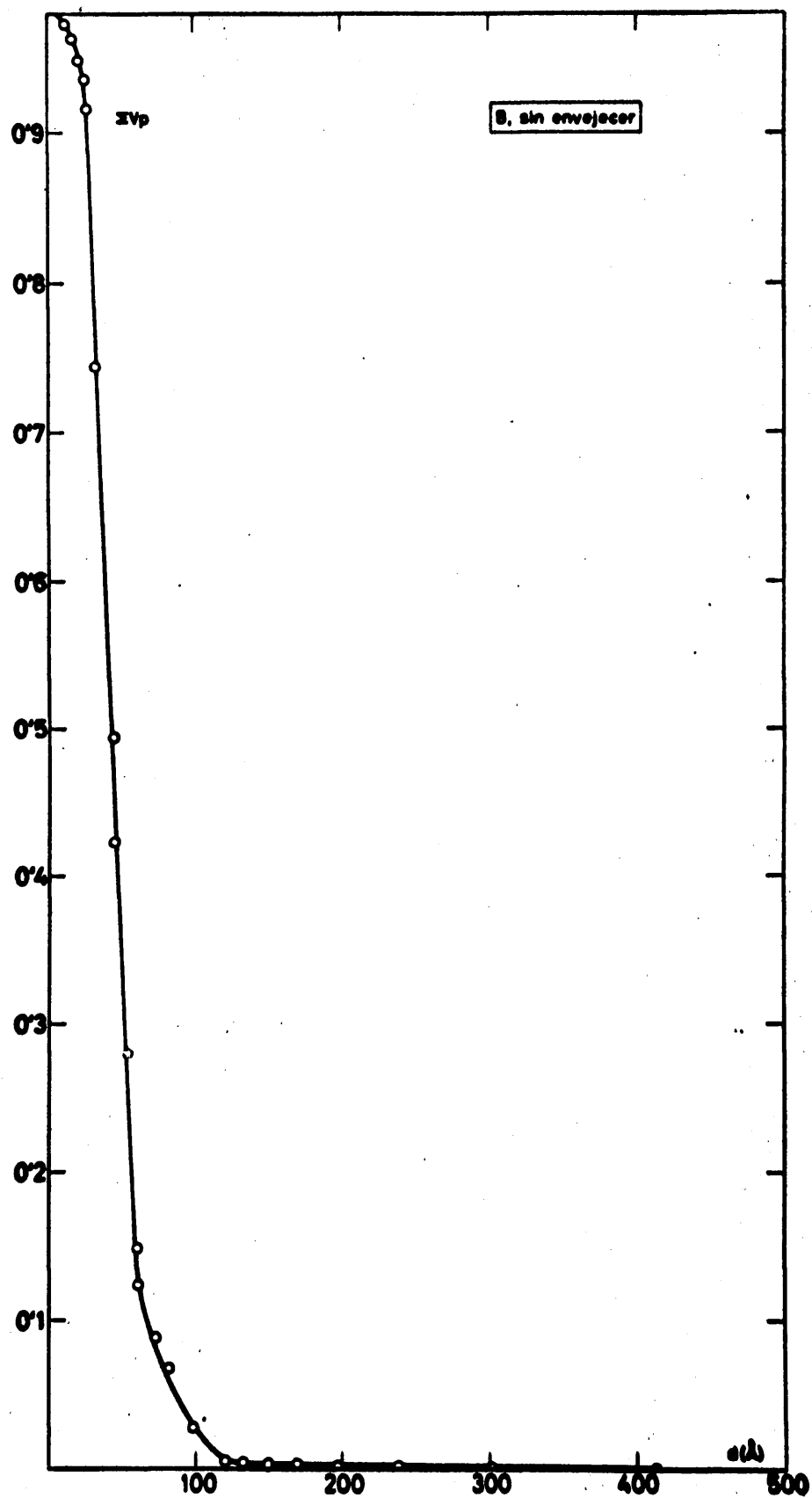


Figura 66
Volumen acumulado de poros (ΣV_p) frente a d ,
del compuesto B sin envejecer.

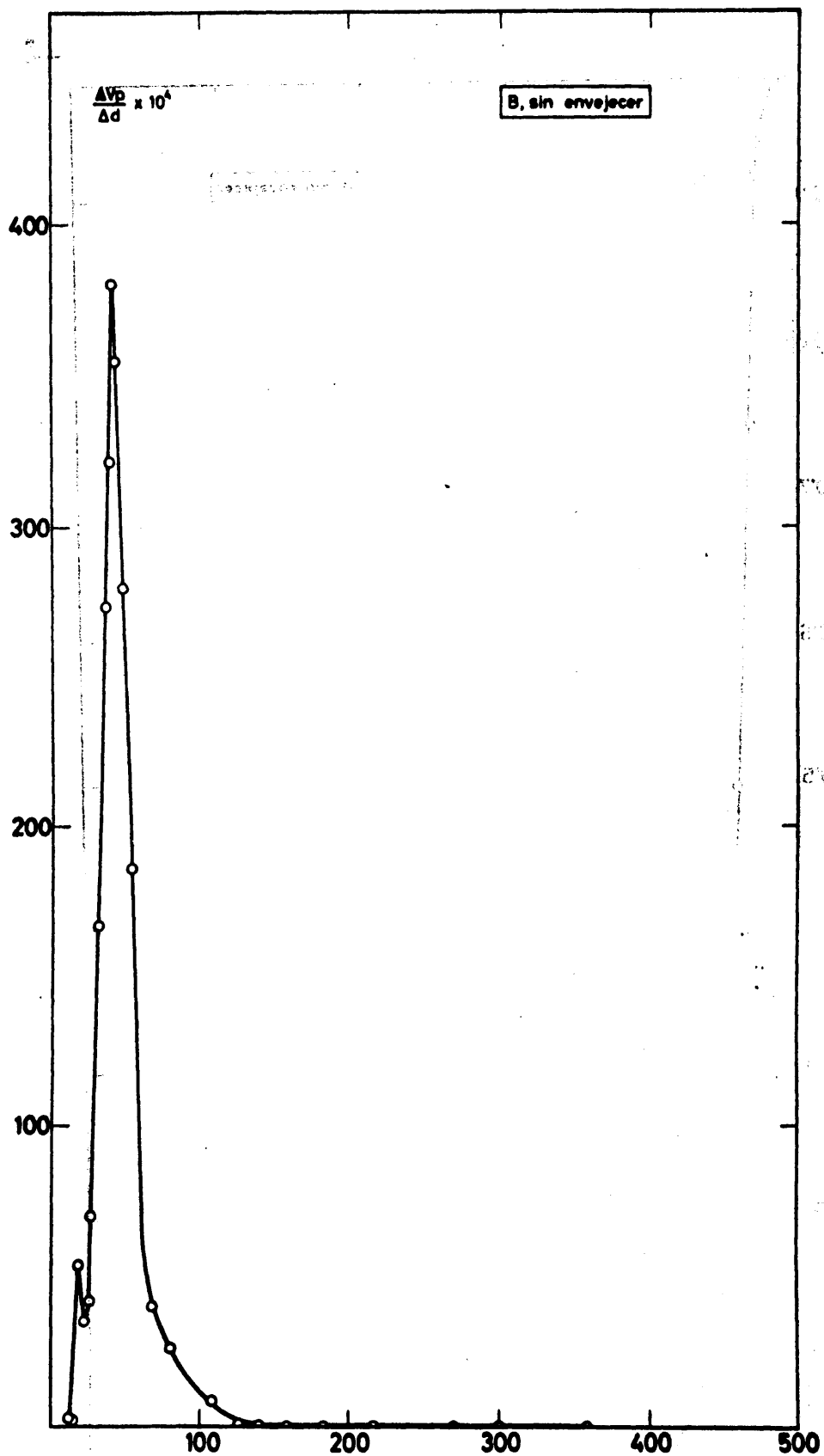


Figura 67

Curva de distribución de volumen de poros del compuesto B, sin envejecer.

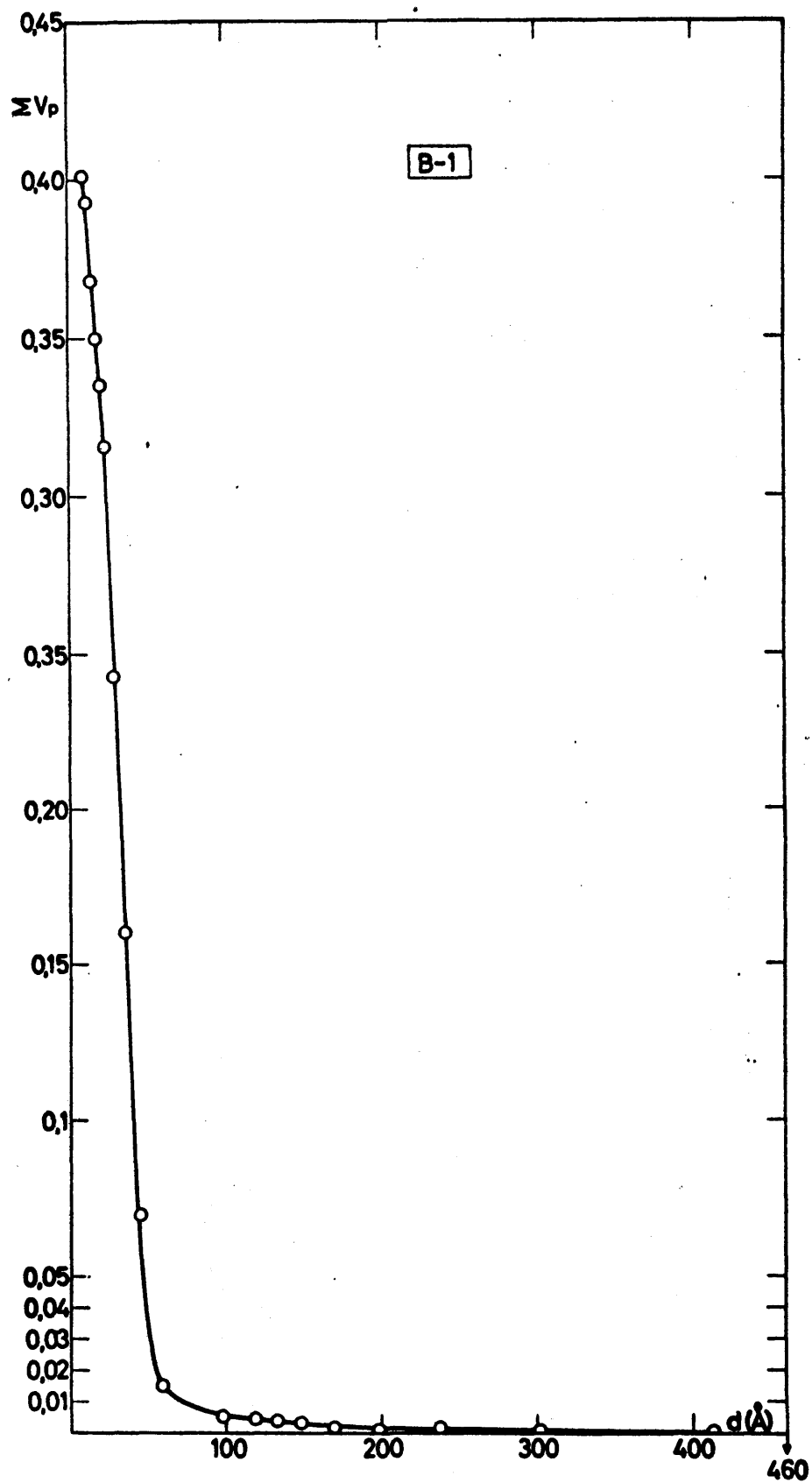


Figura 68

Volumen acumulado de poros (ΣV_p) frente a d ,
del compuesto B.1

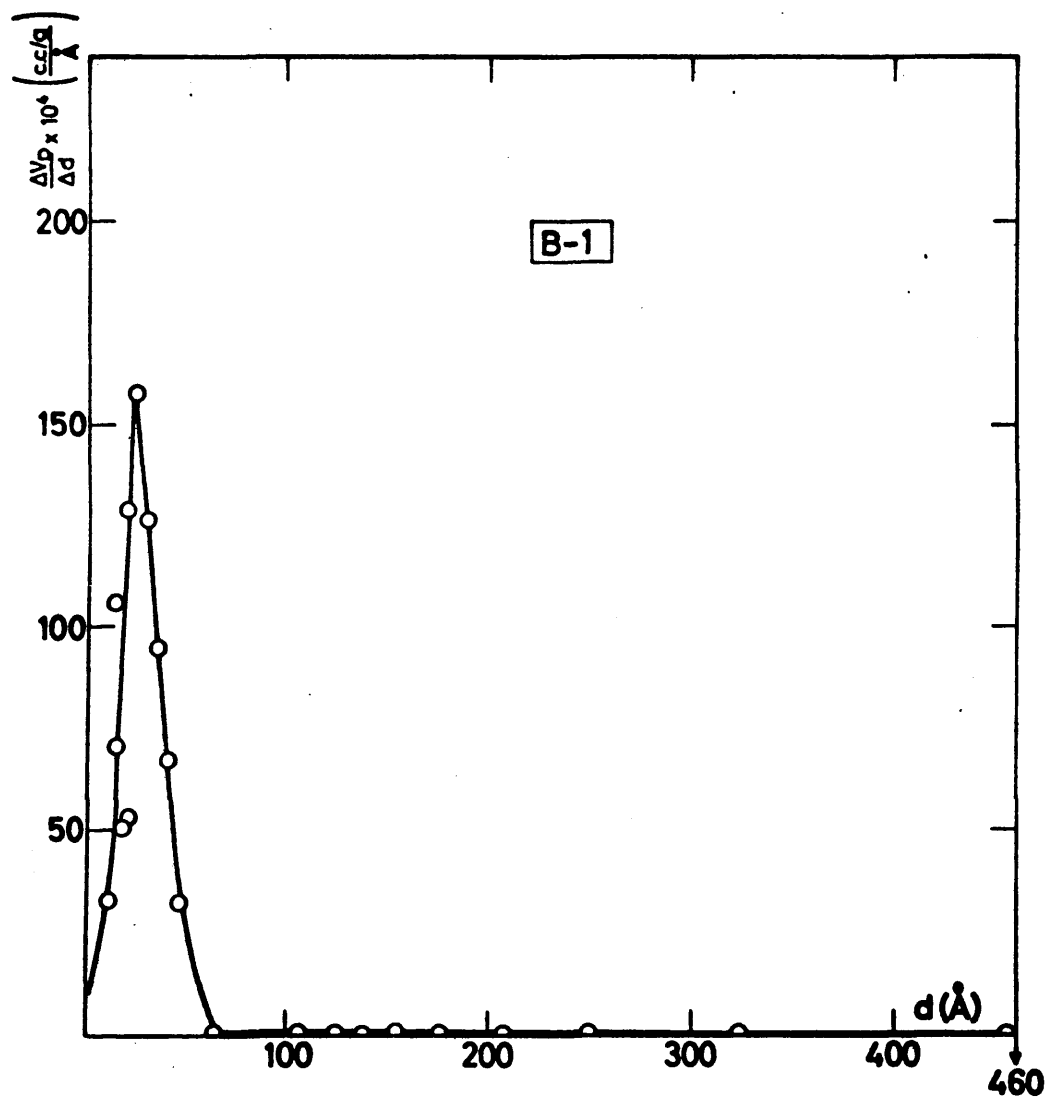


Figura 69
Curva de distribución de volumen de poros
del compuesto B.1

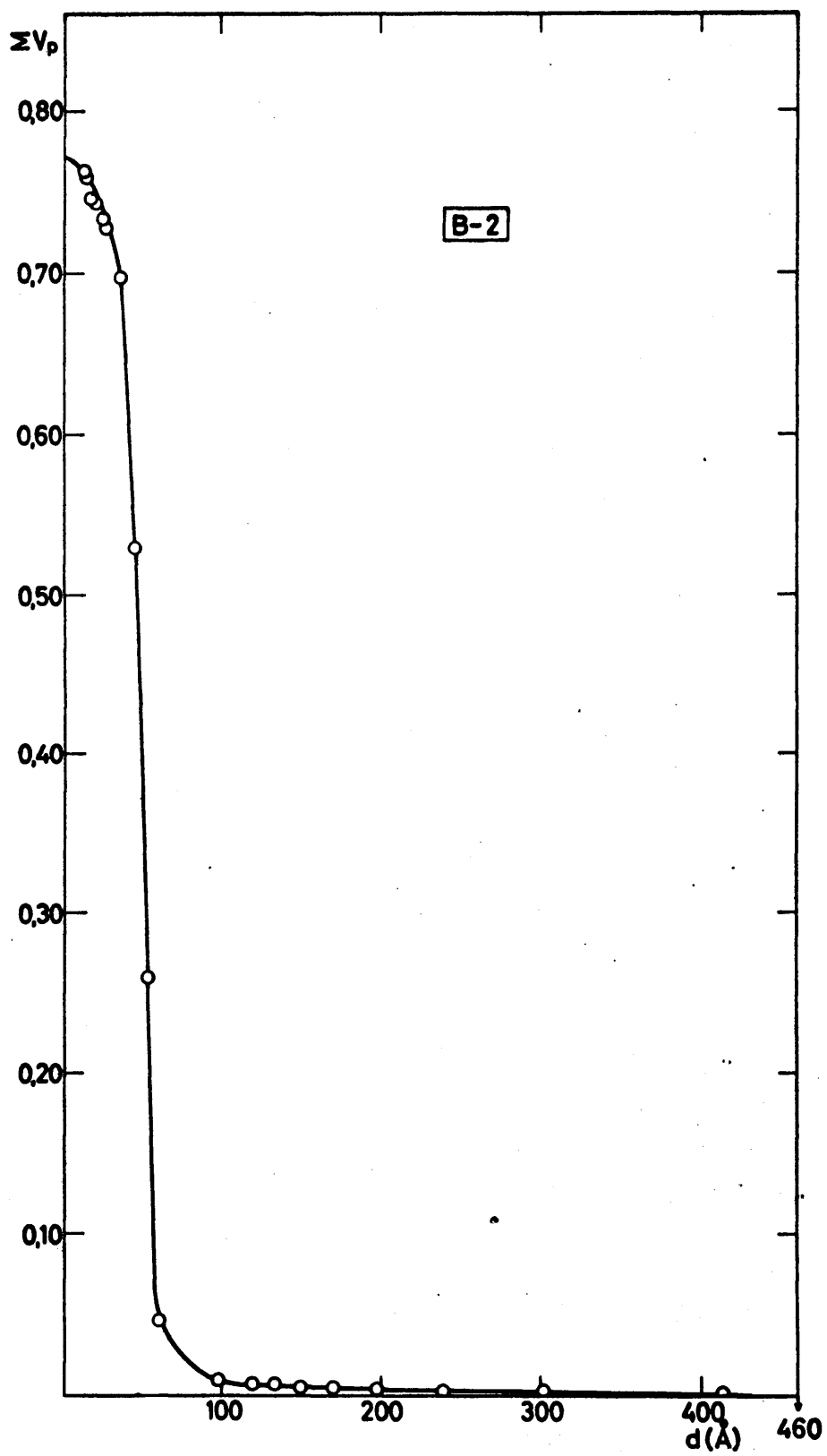


Figura 70
Volumen acumulado de poros (ΣV_p) frente a
 d , del compuesto B.2

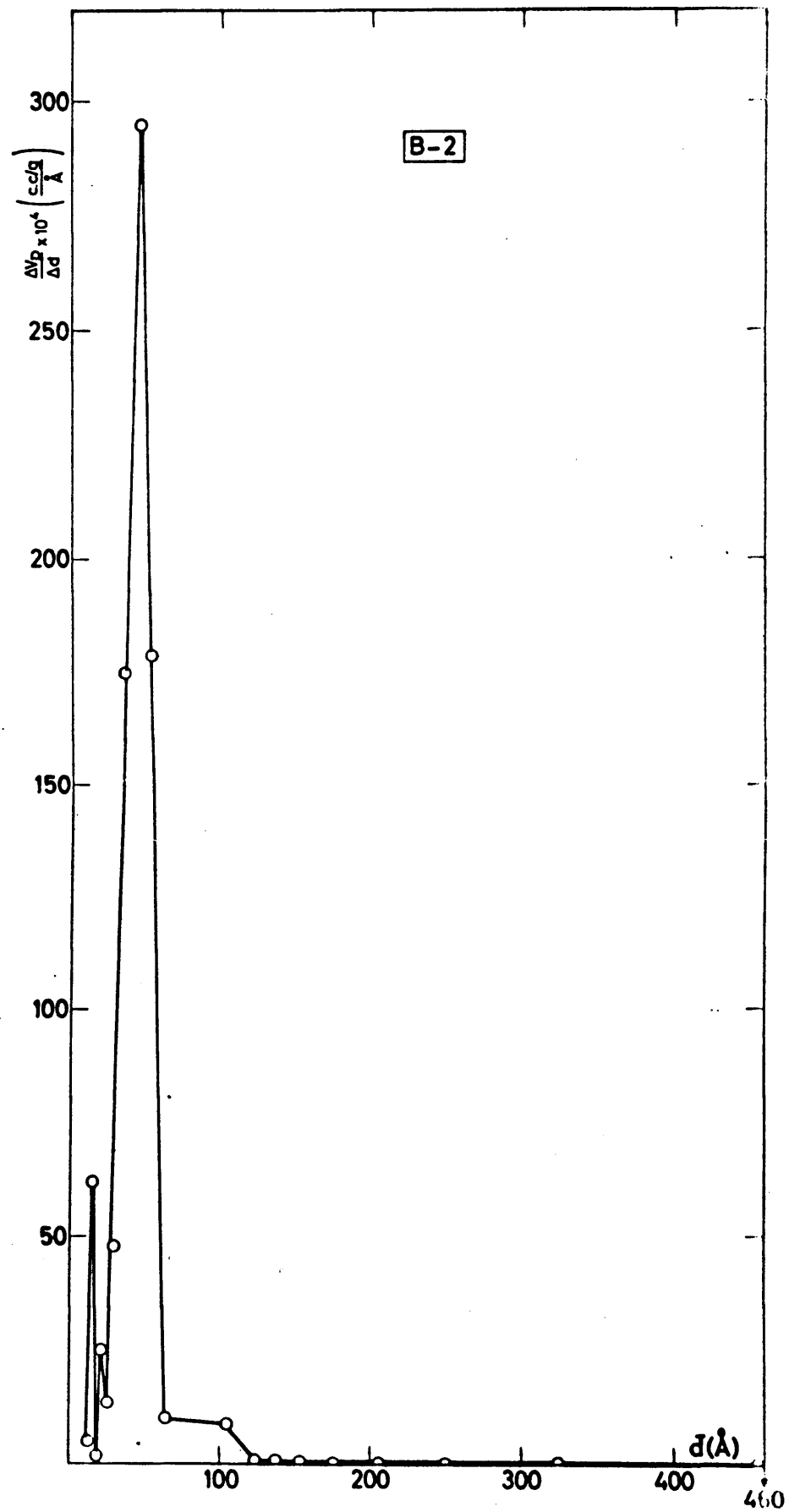


Figura 71
Curva de distribución de volumen de poros
del compuesto B.2

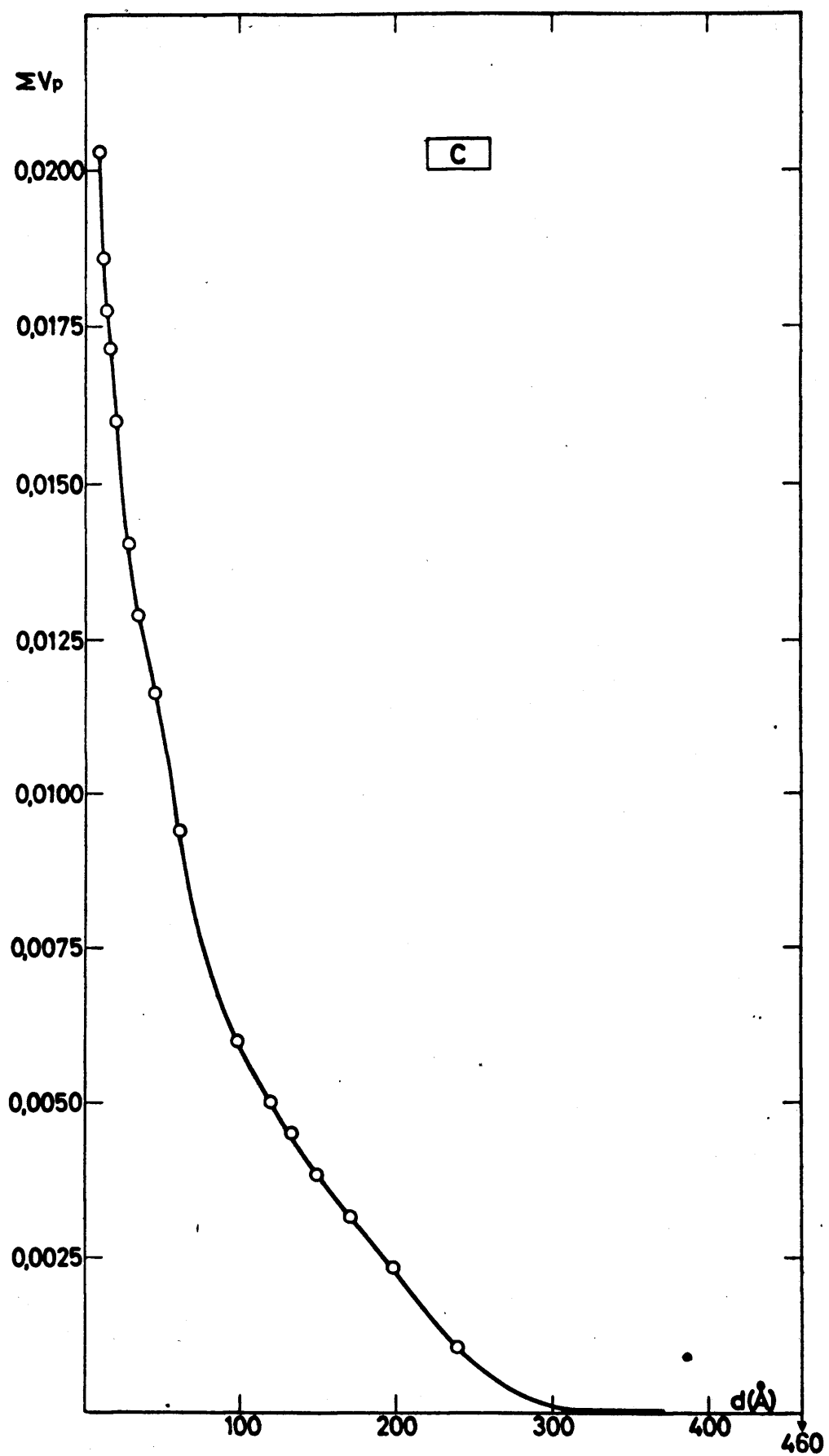


Figura 72
Volumen acùmulado de poros (ΣV_p) frente a d ,
del compuesto C.

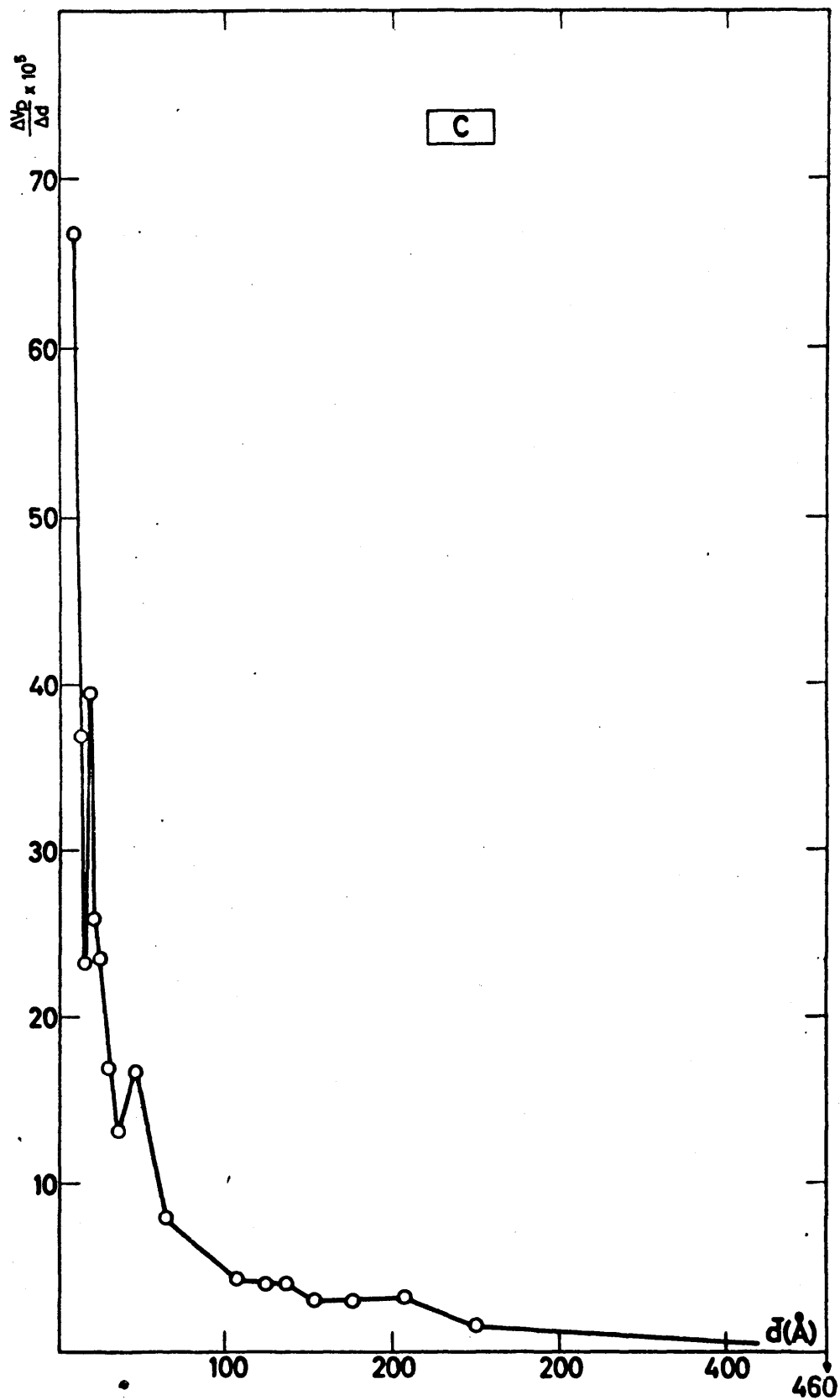


Figura 73
Curva de distribución de volumen de poros del
compuesto C.

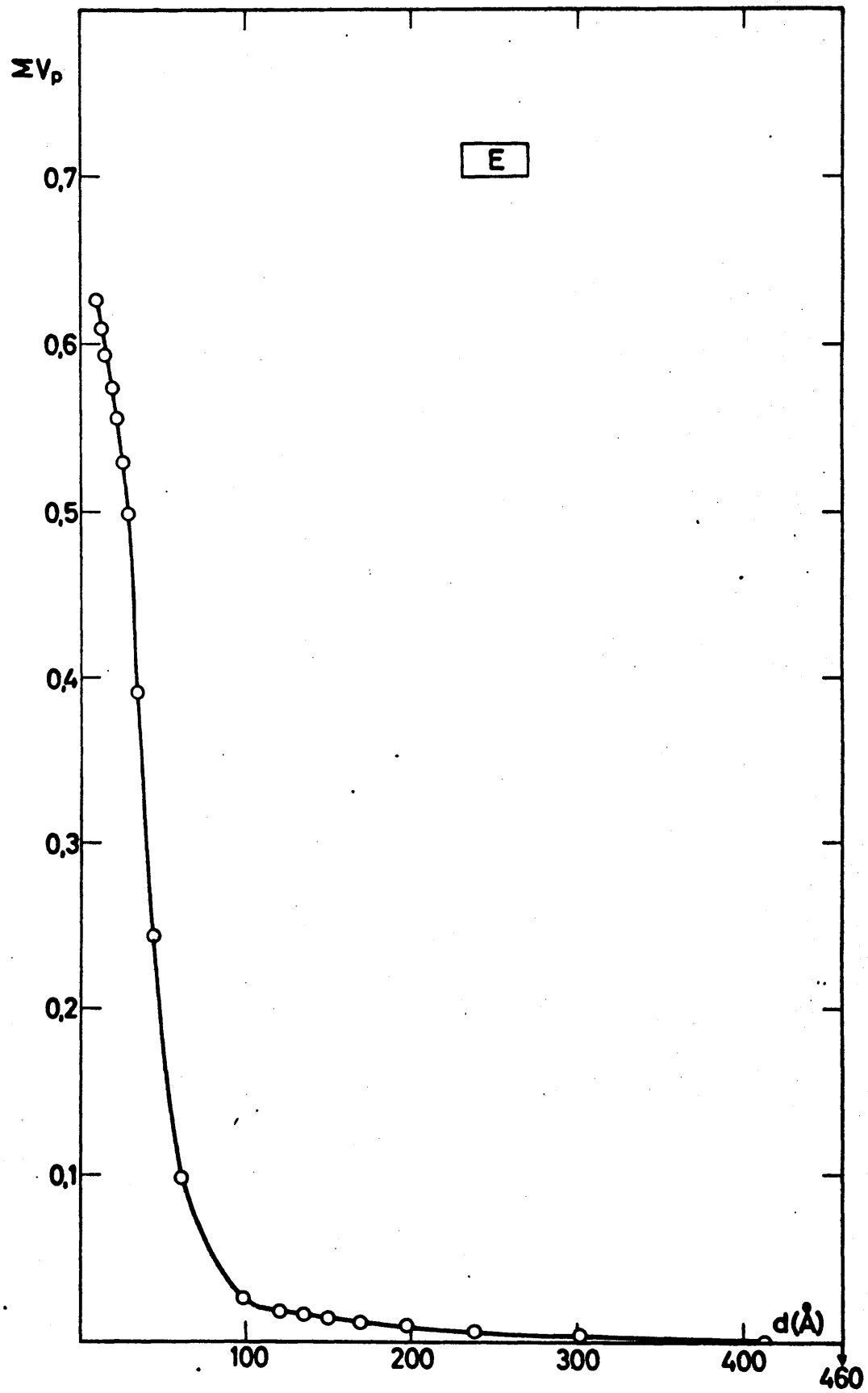


Figura 74
Volumen acumulado de poros (ΣV_p) frente a d ,
del compuesto E.

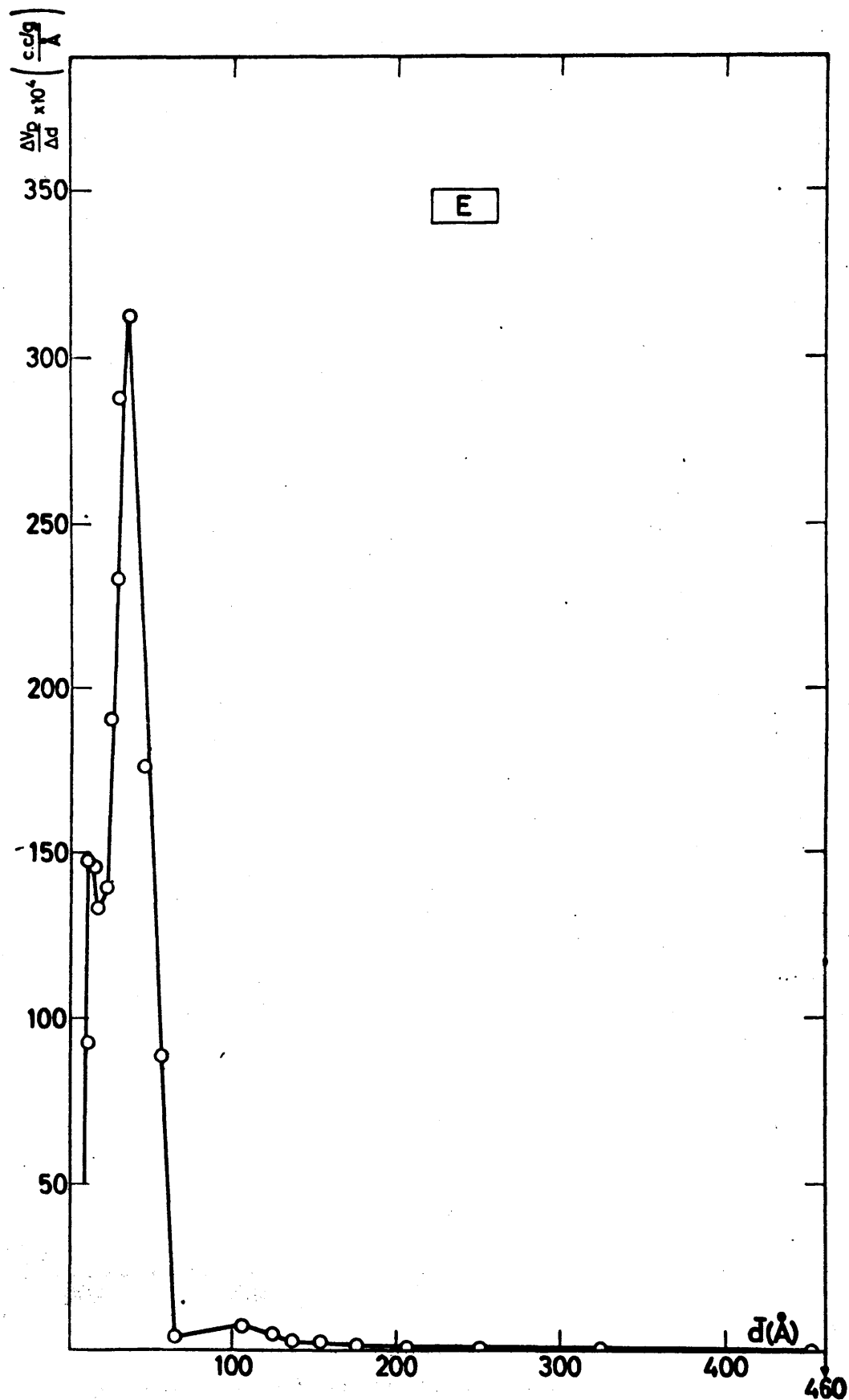


Figura 75
Curva de distribución de volumen de poros
del compuesto E.

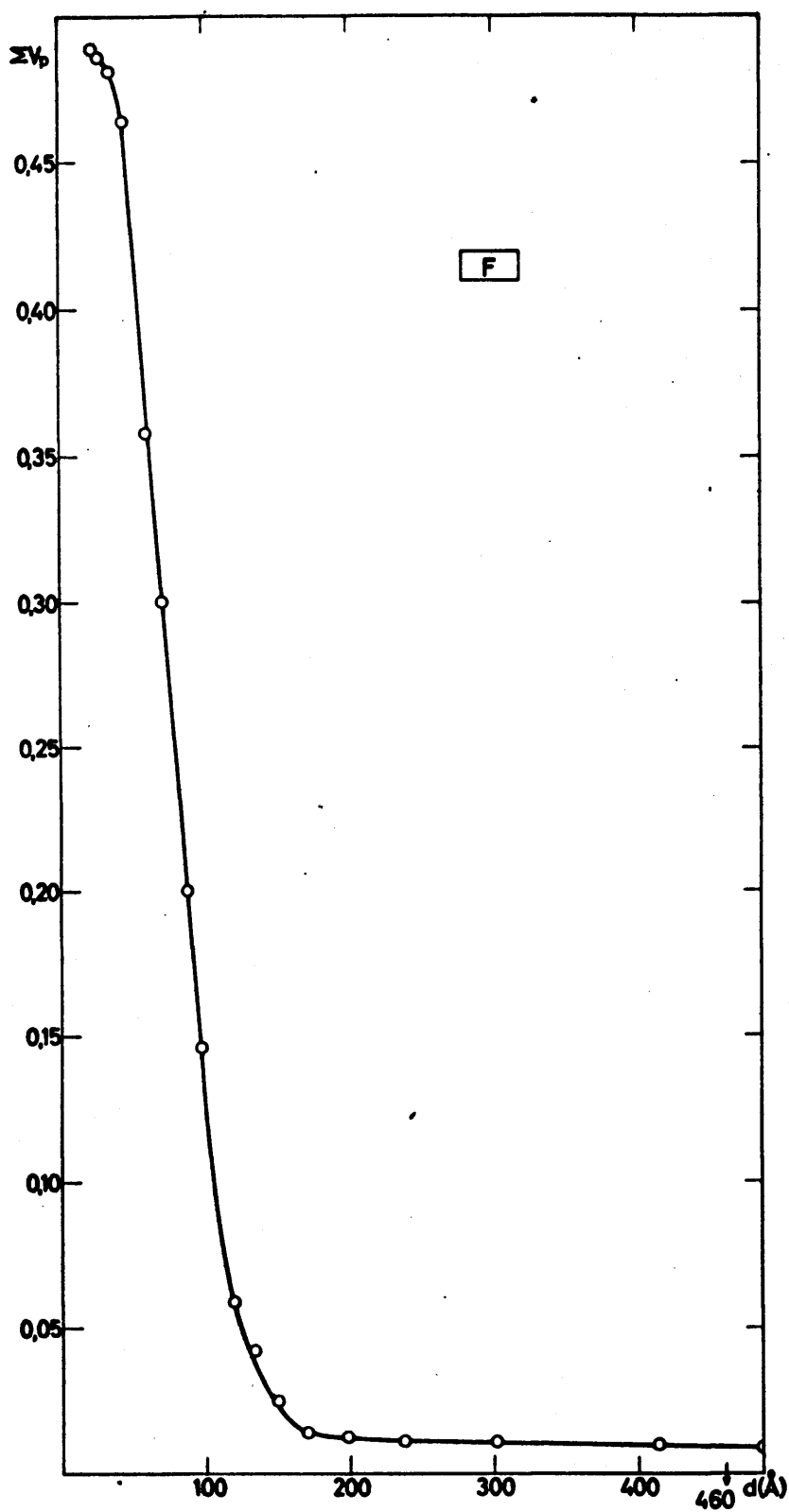


Figura 76
Volumen acumulado de poros (ΣV_p) frente a
 d , del compuesto F.

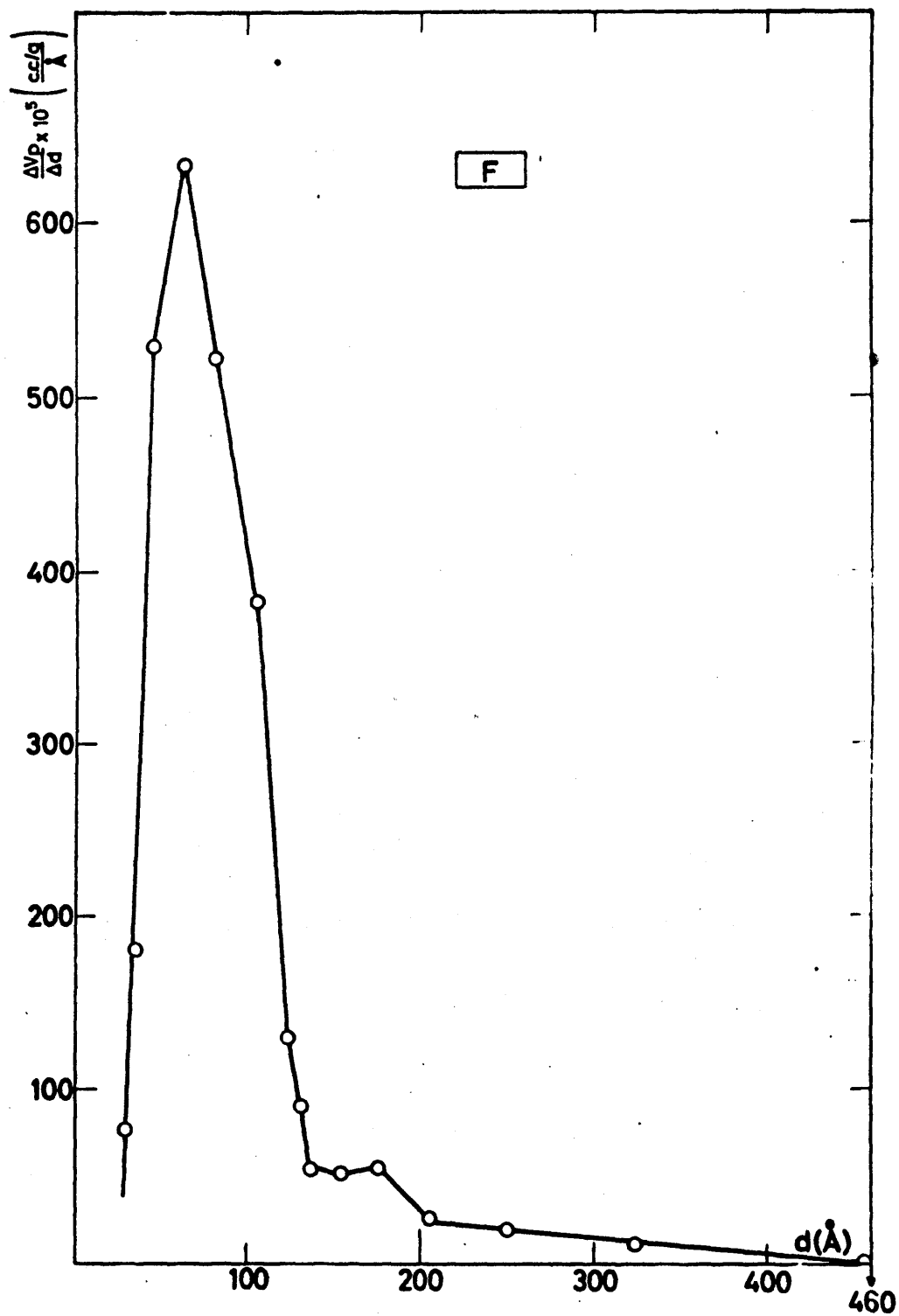


Figura 17

Curva de distribución de volumen de poros
del compuesto F

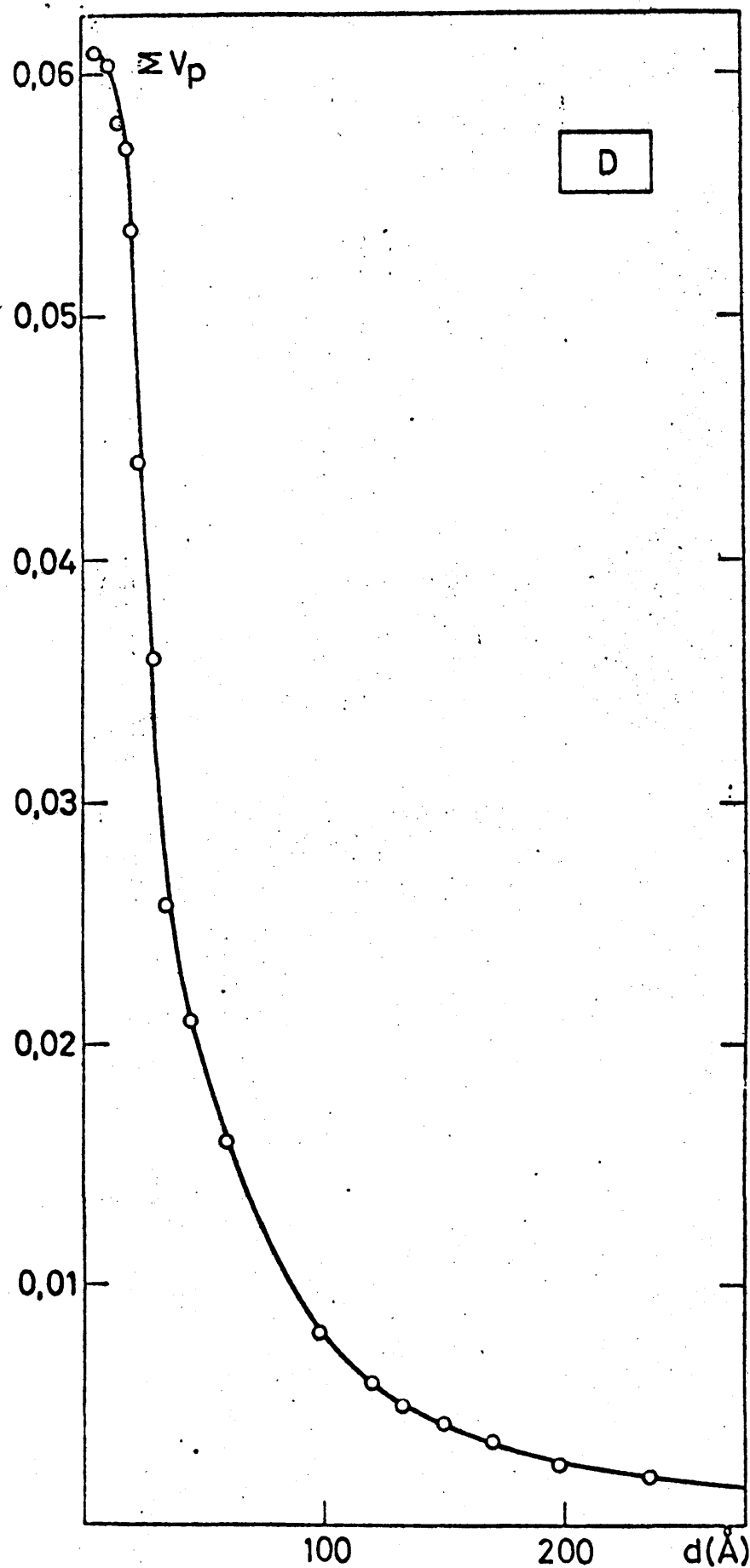


Figura 78, Vol. acumulado de poros , "slit-shaped", del compuesto D.

III D. CALCULO DE MAGNITUDES PROPIAS PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS SISTEMAS POROSOS CARACTERISTICOS DE LOS FOSFATOS DE ALUMINIO.

En el capítulo precedente se ha realizado el cálculo de la distribución de tamaño de poros utilizando los valores del radio de poro -en sistema con poros cilíndricos- y de la distancia de separación entre platos -poros "slit-shaped"- tabulados por Lippens, Linsen y de Boer (70) como consecuencia de sus investigaciones sobre óxidos de aluminio. Por cuanto los sistemas porosos presentes en los fosfatos de aluminio pueden diferir de los existentes en las alúminas, se ha considerado de especial interés la determinación de las magnitudes necesarias para la determinación inequívoca de poros "slit-shaped" en dichos fosfatos y, a partir de ellas, el cálculo de las eventuales nuevas distribuciones de tamaños.

Los resultados de este estudio han permitido: (a) comprobar cierto grado de constancia de las citadas magnitudes intrínsecas en toda clase de fosfatos, gelificados o compactos; (b) comparar los valores obtenidos con los consignados en la bibliografía para otros tipos de compuestos de aluminio; (c) rehacer los cálculos de tamaño y distribución de poros utilizando las magnitudes ahora determinadas.

En la introducción de esta parte III de la memoria se ha representado de modo esquemático (figura 52) la adsorción de un gas en un sólido con poros en platos paralelos. El espesor estático (t) de la capa adsorbida viene dado por la relación (III-23) que puede expresarse por (III-24) después de realizados los oportunos cambios de unidades.

$$t = \frac{V}{S} \quad (\text{III-23})$$

$$t(\text{\AA}) = 10^4 \frac{X}{S} = \frac{M \cdot V_{sp} \cdot V_a}{22414 S} 10^4 \quad (\text{III-24})$$

En esta última expresión, X es el volumen (ml/g) de gas adsorbido y licuado, S la superficie específica del sólido (m^2/g), V_{sp} el volumen específico del adsorbato (ml/g), M su masa molecular y V_a el volumen de gas adsorbido, expresado en ml. de gas (C.N.) por gramo de adsorbente.

En el caso de adsorción del nitrógeno, la sustitución de los valores numéricos de sus constantes físicas permite obtener la ecuación (III-25)

$$t(\text{\AA}) = 15.47 \frac{V_a}{S} \quad (\text{III-25})$$

La superficie específica del adsorbente (S), calculable por el método B.E.T. (parte II de esta memoria), puede expresarse de acuerdo con la expresión (III-26), en la que V_m representa el volumen de nitrógeno (ml. en C.N. por gramo de adsorbente), necesario para cubrir toda la superficie del sólido con una capa monomolecular (capacidad de monocapa).

$$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g}) = 4.37 V_m \quad (\text{III-26})$$

Sustituyendo este valor en (III-25) resulta la siguiente expresión para t:

$$t(\text{\AA}) = 3.54 \frac{V_a}{V_m} \quad (\text{III-27})$$

Puesto que ambos volúmenes - V_a y V_m - pueden obtenerse de las isothermas de adsorción-desorción y de las medidas de áreas superficiales, la ecuación (III-27) se ha utilizado como base de nuestros cálculos.

Para la determinación de $R = \frac{d}{d-2t}$ -d representa la

distancia de separación entre platos- se ha recurrido al método de Steggerda (71), posteriormente modificado (63), suponiendo que para $X=p/p_o=1$, todos los poros se encuentran cubiertos de nitrógeno líquido. Con el fin de plantear las ecuaciones correspondientes, la rama de desorción de la isoterma respectiva se considera dividida en peldaños iguales de presión relativa $2\Delta X$ en los que, refiriéndonos a cualquiera de ellos -intervalo de desorción de orden i -, las magnitudes iniciales y finales del mismo poseen los valores que se simbolizan en la tabla.29.

Tabla 29

Símbolos de las magnitudes extremas en un intervalo de desorción de orden i

Estado de desorción	Presión relativa	Volumen de nitrógeno adsorbido (ml de gas licuado)	Area superficial de poros no cubiertos por líquido.	Espesor de la capa de nitrógeno adsorbido
Inicial	$X_i + \Delta X$	$X(X_i + \Delta X)$	$S(X_i + \Delta X)$	$t(X_i + \Delta X)$
Final	$X_i - \Delta X$	$X(X_i - \Delta X)$	$S(X_i - \Delta X)$	$t(X_i - \Delta X)$

Al provocarse una disminución de la presión relativa des de $X_i + \Delta X$ a $X_i - \Delta X$, se evacuan los poros que poseen un radio de Kelvin comprendido entre $(r_k)(X_i + \Delta X)$ y $(r_k)(X_i - \Delta X)$, si ΔX es su-

ficientemente pequeño puede asignarse a este conjunto de poros un radio medio de Kelvin (r_k) $_{X_i}$ que corresponde a la presión relativa X_i .

Considerando que, en un modelo de platos paralelos, la pared de separación (d) puede expresarse en función del radio de Kelvin (r_k) y del espesor estático de la capa adsorbida (t) mediante la ecuación (III-28), su aplicación al caso que nos ocupa suministra la expresión (III-29). Por otra par

$$d = r_k + 2t \quad (\text{III-28})$$

$$d_{X_i} = (r_k)_{X_i} + 2t_{X_i} \quad (\text{III-29})$$

te, si ΔS_{X_i} es el área superficial de este grupo de poros, el volumen ΔV_{X_i} viene dado por (III-30).

$$\Delta V_{X_i} = \frac{1}{2} d_{X_i} \Delta S_{X_i} \quad (\text{III-30})$$

En cada intervalo de trabajo el volumen de nitrógeno desorbido, $\Delta X_i = X(X_i + \Delta X) - X(X_i - \Delta X)$, es la suma de los dos componentes que se indican a continuación:

(a) El nitrógeno originado en la evaporación capilar del grupo de poros correspondiente al intervalo en estudio -a la presión relativa X_i - y el decremento del espesor de la capa adsorbida en dicho grupo de poros. El volumen correspondiente puede expresarse por

$$V_{(a)} = \frac{1}{2} \left[d_{X_i} - 2t_{(X_i - \Delta X)} \right] \Delta S_{X_i}$$

(b) El decremento del espesor de la capa adsorbida en los poros que son casi evacuados a la presión relativa $X_i + \Delta X$ durante el período de descenso de ésta a $X_i - \Delta X$. El nitrógeno liberado vale, en este caso,

$$V(b) = \left[t(X_i + \Delta X) - t(X_i - \Delta X) \right] S(X + \Delta X)$$

El último factor del segundo miembro representa la suma ($\sum \Delta S_{X_{i-1}}$) de todas las contribuciones, ΔS_X , de los grupos de poros que poseen una distancia entre platos, superior a $d(X_i + \Delta X) \equiv d(X_{i+1} - \Delta X)$.

Sumando ambas contribuciones y combinando la expresión resultante, (III-31), con la (III-30),

$$\Delta X_i = \frac{1}{2} \left[d_{X_i} - 2t(X_i - \Delta X) \right] \Delta S_{X_i} + \left[t(X_i + \Delta X) - t(X_i - \Delta X) \right] \sum \Delta S_{X_{i-1}} \quad (\text{III-31})$$

el volumen ΔV_{X_i} puede expresarse mediante la ecuación (III-32) en la cual

$$\Delta V_{X_i} = \frac{1}{2} d_{X_i} \Delta S_{X_i} = (R_{X_i} \Delta X_i) - (R'_{X_i} \sum \Delta S_{X_{i-1}}) \quad (\text{III-32})$$

$$R_{X_i} = d_{X_i} / \left[d_{X_i} - 2t(X_i + \Delta X) \right] \quad \text{y} \quad R'_{X_i} = R_{X_i} \left[t(X_i + \Delta X) - t(X_i - \Delta X) \right]$$

Al sumar -en sentido decreciente de presiones relativas- los valores de ΔV_X y de ΔS_X se obtienen las magnitudes acumuladas, $V_{\text{cum}}(X)$ y $S_{\text{cum}}(X)$, respectivamente, que representan el volumen y la superficie totales de los poros con pared de separación superior a d_X .

Las magnitudes necesarias para la computación de los sistemas porosos en platos paralelos de los fosfatos de aluminio -calculadas como se indica en párrafos precedentes- se recogen en las tablas 29-30-31. La determinación del espesor estático de la capa adsorbida (t) se ha realizado tomando como tal la media aritmética de los tipos de fosfatos que pueden considerarse más representativos. No obstante, en los

nuevos cálculos de distribución de tamaños de poros, realizados con base en las magnitudes ahora determinadas, se ha operado con la media aritmética total.

Si para presiones relativas inferiores a $p/p_o=0.6$, la coincidencia entre los valores medios de \bar{t} en todo tipo de fosfatos es absoluta, a partir del valor citado se aprecian diferencias crecientes entre los ortofosfatos de aluminio obtenidos por distinta vía. En la figura 85 se da una representación gráfica de los valores medios de \bar{t} globales, los hallados en fosfatos ordinarios y los obtenidos en fosfatos con características de geles; en ella se incluyen también, con fines comparativos, los tabulados por Lippens, Linsen y de Boer (70) para óxidos de aluminio.

El estudio del catalizador E ha conducido a los valores que se resumen en las tablas 32 y 33; las curvas diferencial e integral de distribución de poros en dicha sustancia son objeto de las figuras 79, 80, 81 y 82. En la primera se compara el volumen acumulado de poros (frente a \bar{d}), obtenido de las isotermas de adsorción y de desorción, respectivamente, utilizando las magnitudes propias del sistema poroso ahora determinadas. Las discrepancias aparecen en un entorno de \bar{d} comprendido entre 50 y 200 Å, con un hábito más pronunciado en la curva trazada con base en los valores de la rama de desorción.

En las figuras 81 y 82 se comparan las curvas diferenciales de distribución de poros del catalizador E deducidas de las magnitudes propias obtenidas asimismo de ambas ramas de la isoterma. En la figura 80 se representan los volúmenes acumulados de poros (ΣV_p) del mismo catalizador frente a \bar{d} , utilizando tanto las magnitudes calculadas por Lippens, Linsen y de Boer (70) para sistemas porosos "Slit-shaped" de materiales diversos, como las propias que se describen en este trabajo. La coincidencia es excelente en el

dominio ordinario de los valores de d ($d < 400 \text{ \AA}$), observándose tan sólo unas ligeras discrepancias en los intervalos $65 < d < 80 \text{ \AA}$ y $d < 25 \text{ \AA}$.

Los volúmenes acumulados de poros de la sustancia I obtenidos al considerar sistemas porosos cilíndricos o "slit-shaped", se representan en la figura 83. El hábito de ambas curvas es idéntico y ambas se confunden en el entorno $175 < d < 500 \text{ \AA}$.

Por último, en la figura 84 se representa la curva diferencial de poros -supuestos cilíndricos- del mismo material, que coincide casi exactamente con la trazada en la figura 5 sobre la hipótesis de un sistema "slit-shaped": ambas presentan dos máximos escalonados por debajo de $\bar{d} = 100 \text{ \AA}$. Los valores obtenidos en la computación total de poros -cilíndricos- de este catalizador se reúnen en la tabla 34.

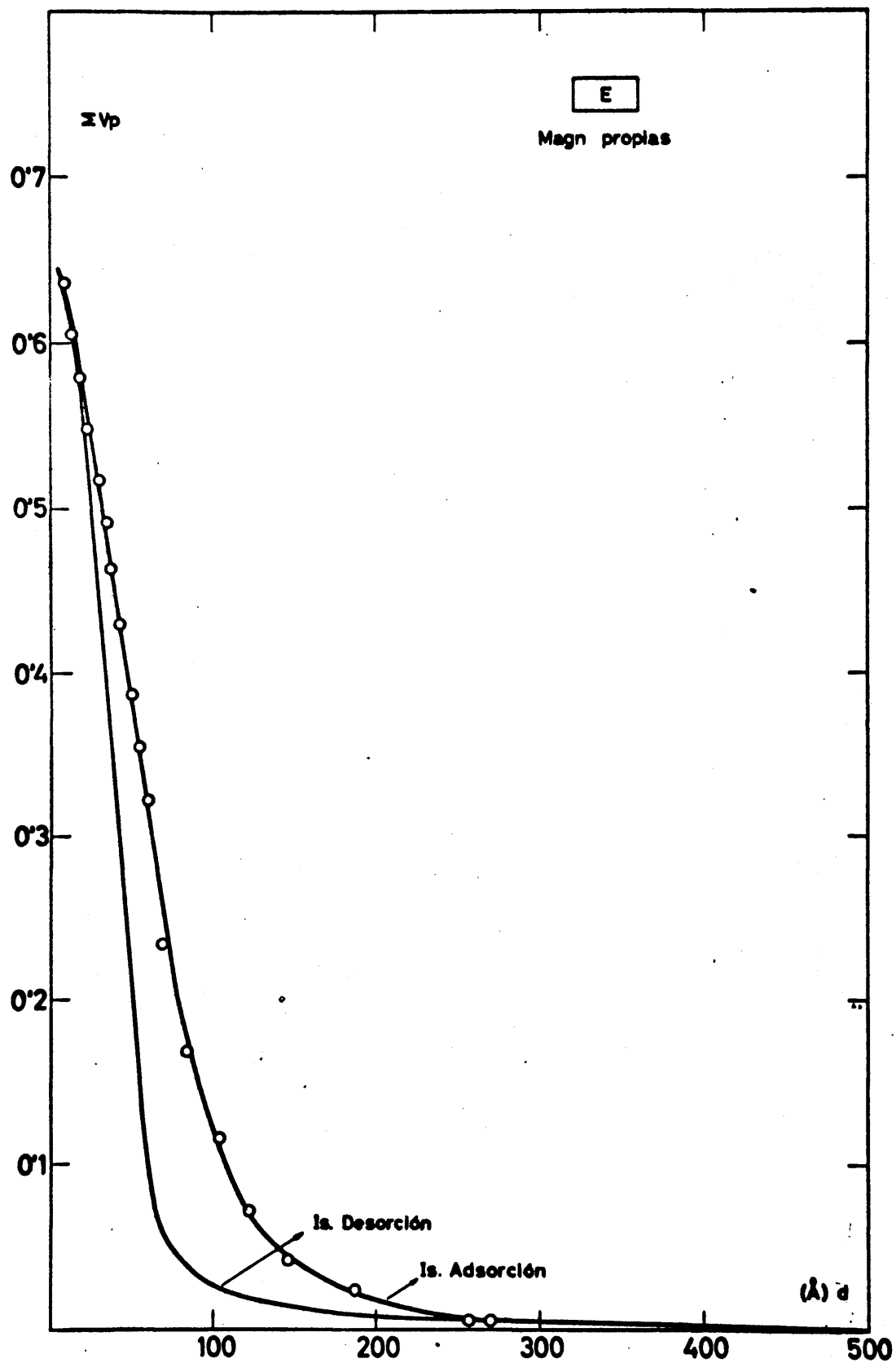


Figura 79

Curvas de volumen acumulado de poros del compuesto E, utilizando magnitudes calculadas en esta memoria suponiendo sistema poroso "slit-shaped"

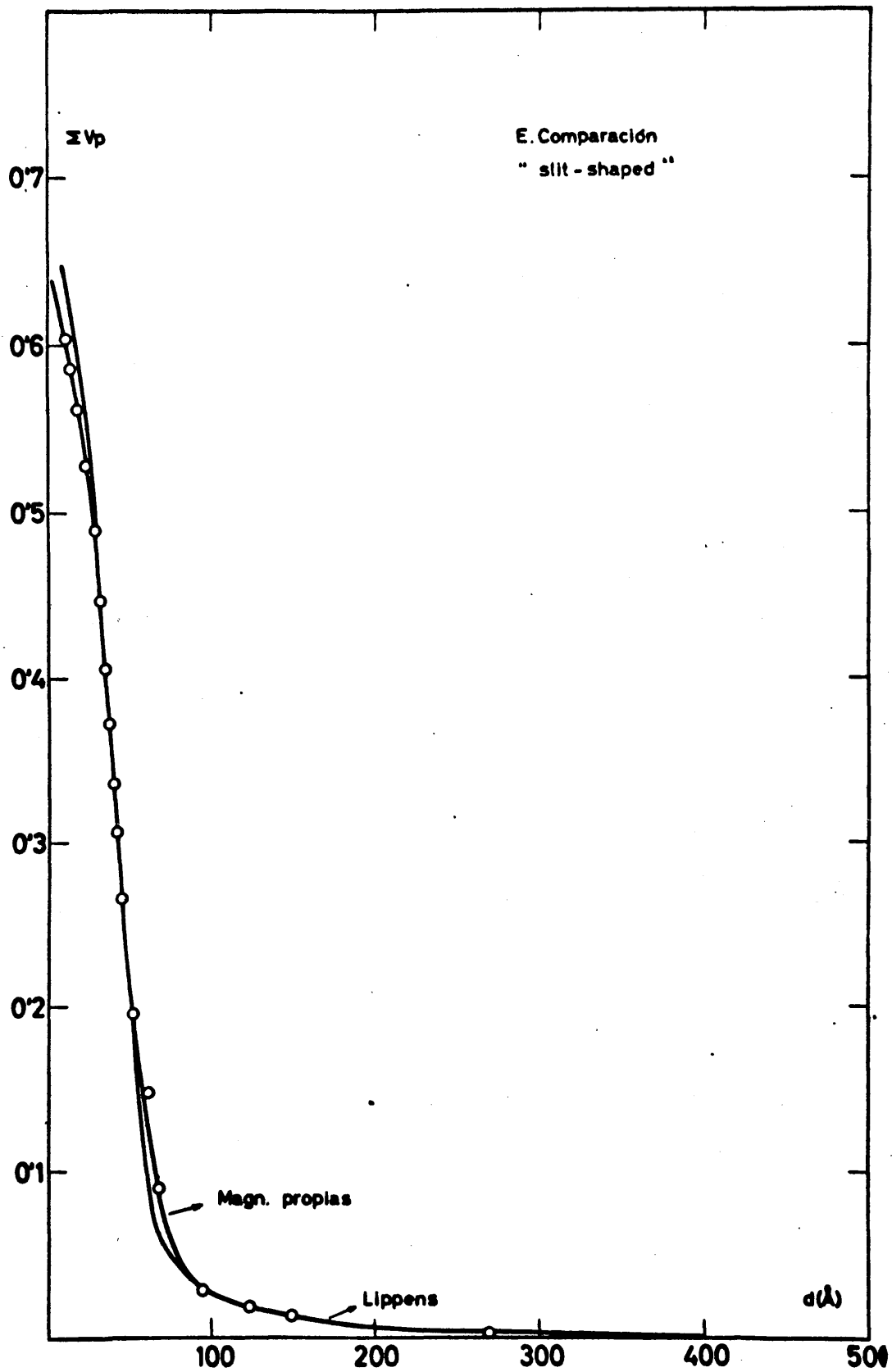


Figura 80.

Curvas de volúmenes acumulados de poros del compuesto E, utilizando magnitudes calculadas en esta memoria y De Boer, Lippens y Linsen.

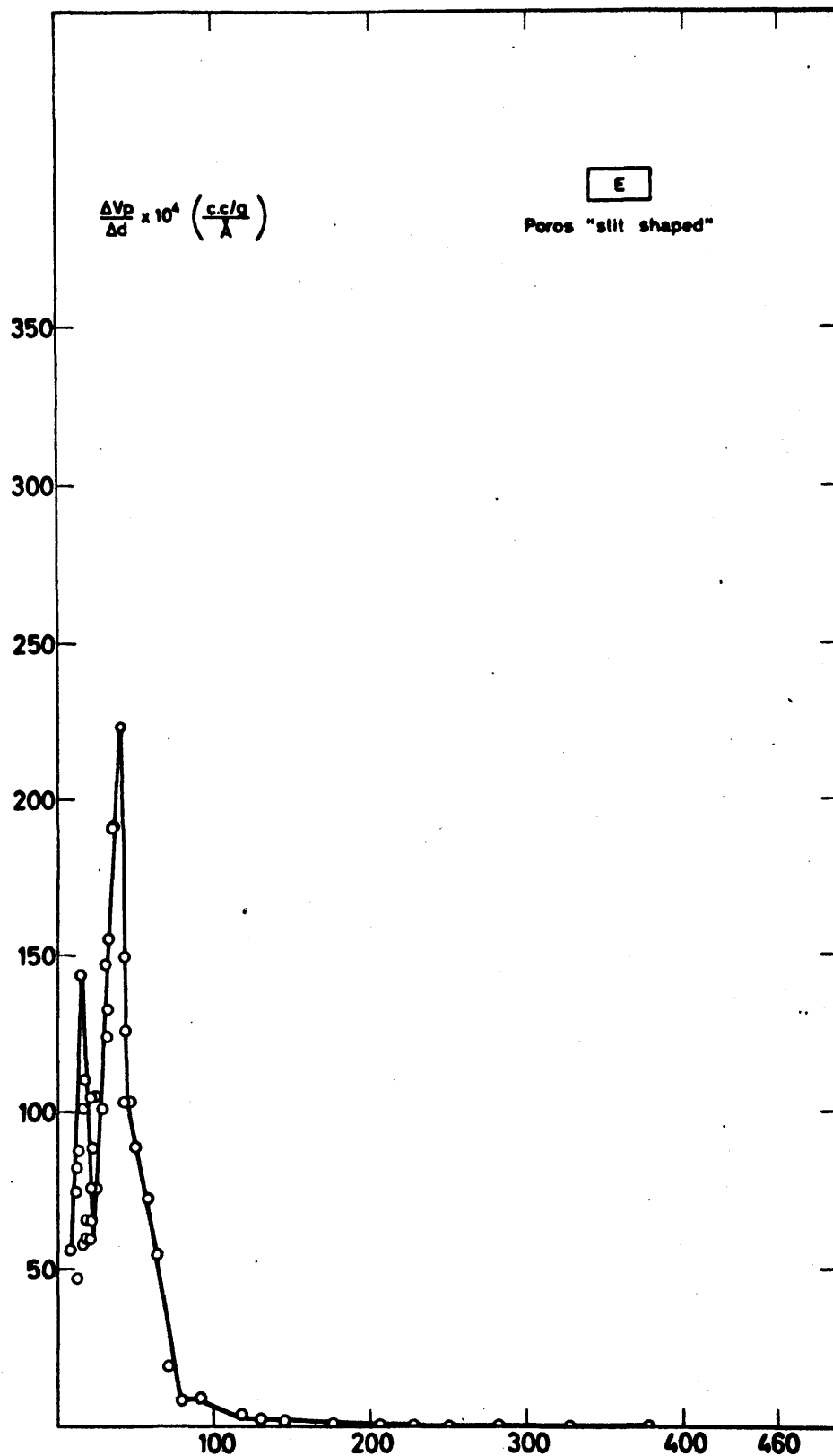


Figura 81

Curvas de distribución de volumen de poros del compuesto E utilizando magnitudes calculadas en esta memoria a partir de la isoterma de desorción

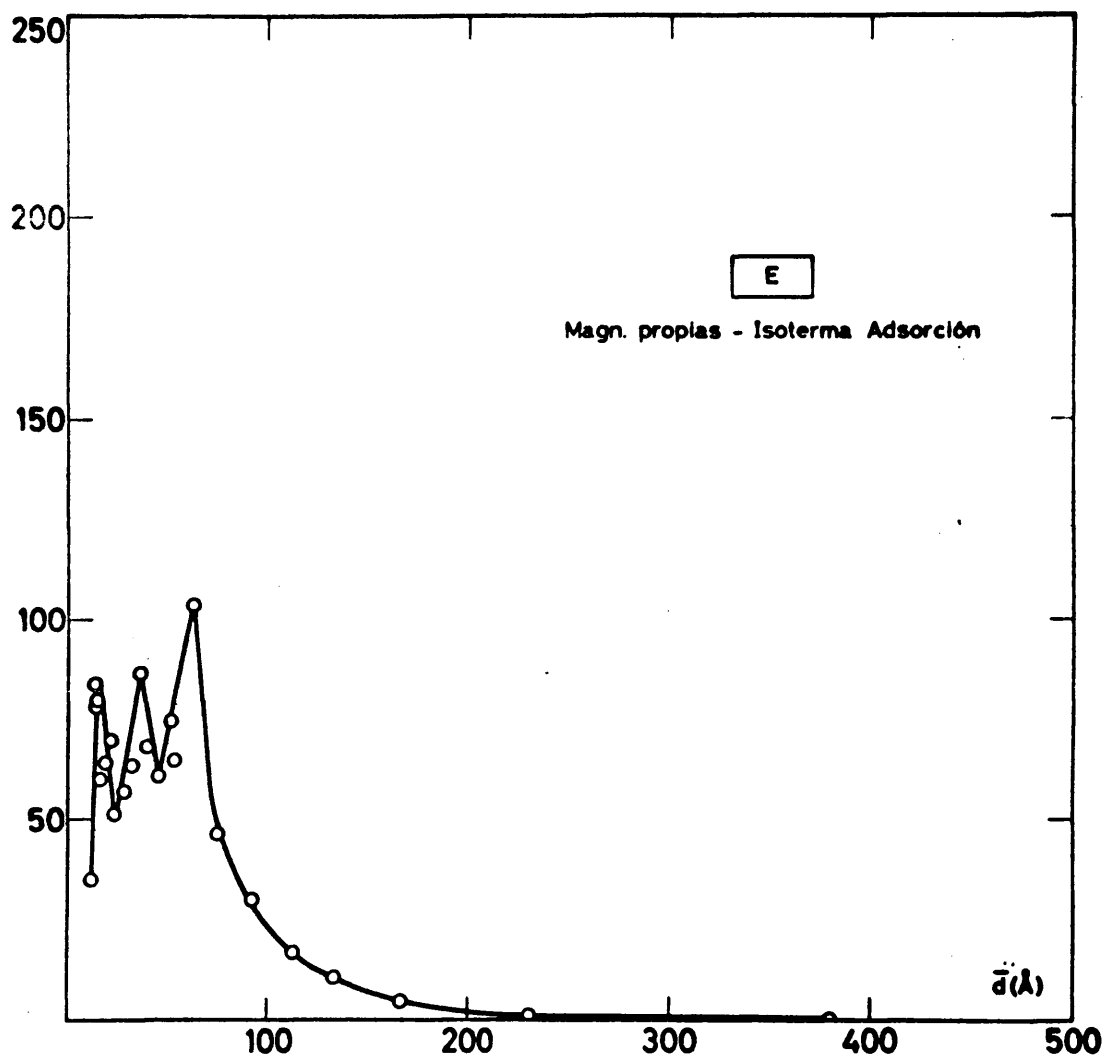


Figura 82

Curva de distribución de volumen de poros del compuesto E utilizando magnitudes calculadas en esta memoria a partir de la isoterma de adsorción

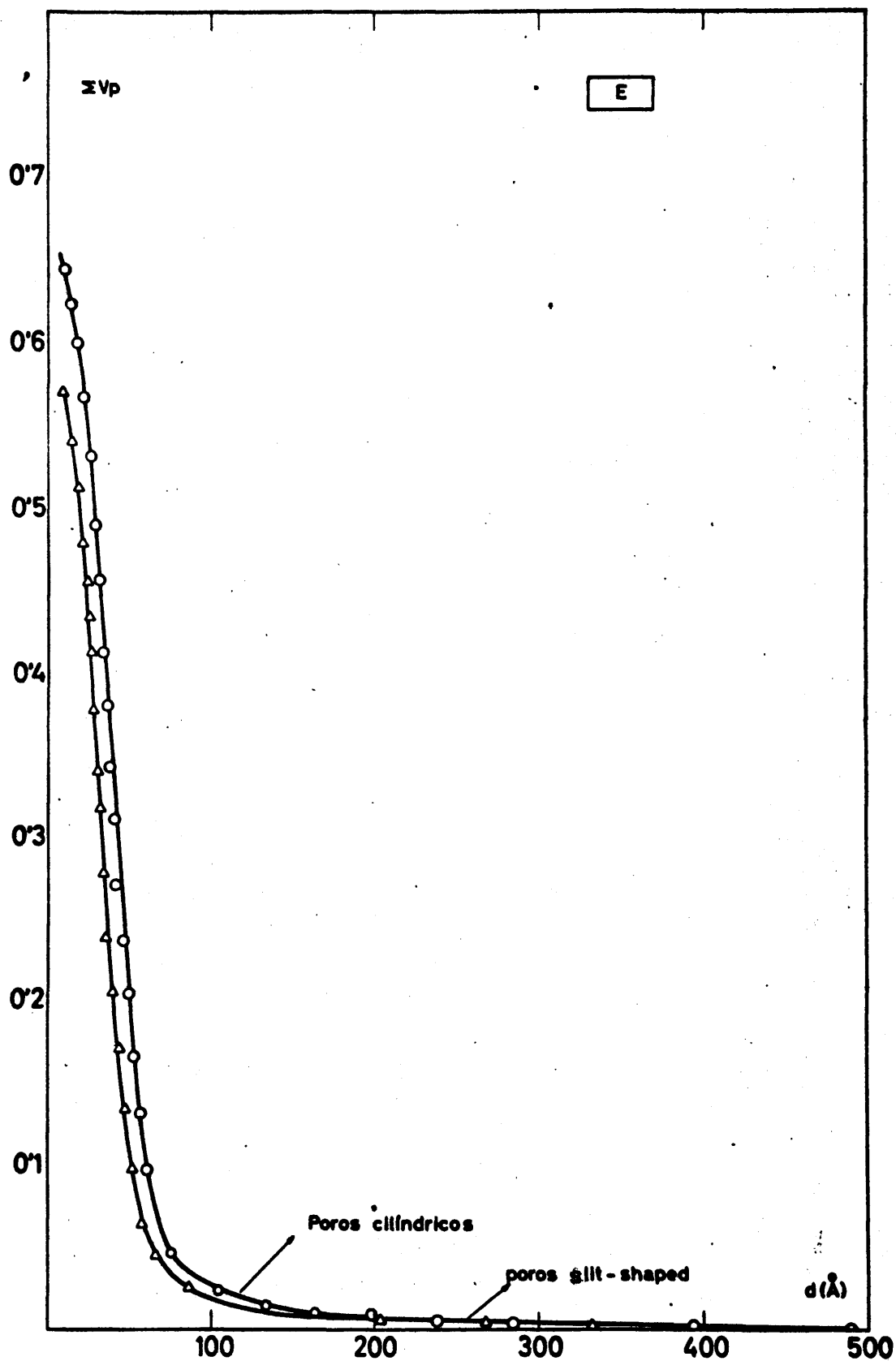


Figura 83
 Volúmenes acumulados de poros del compuesto E,
 suponiendo sistemas porosos cilíndricos y
 "slit-shaped"

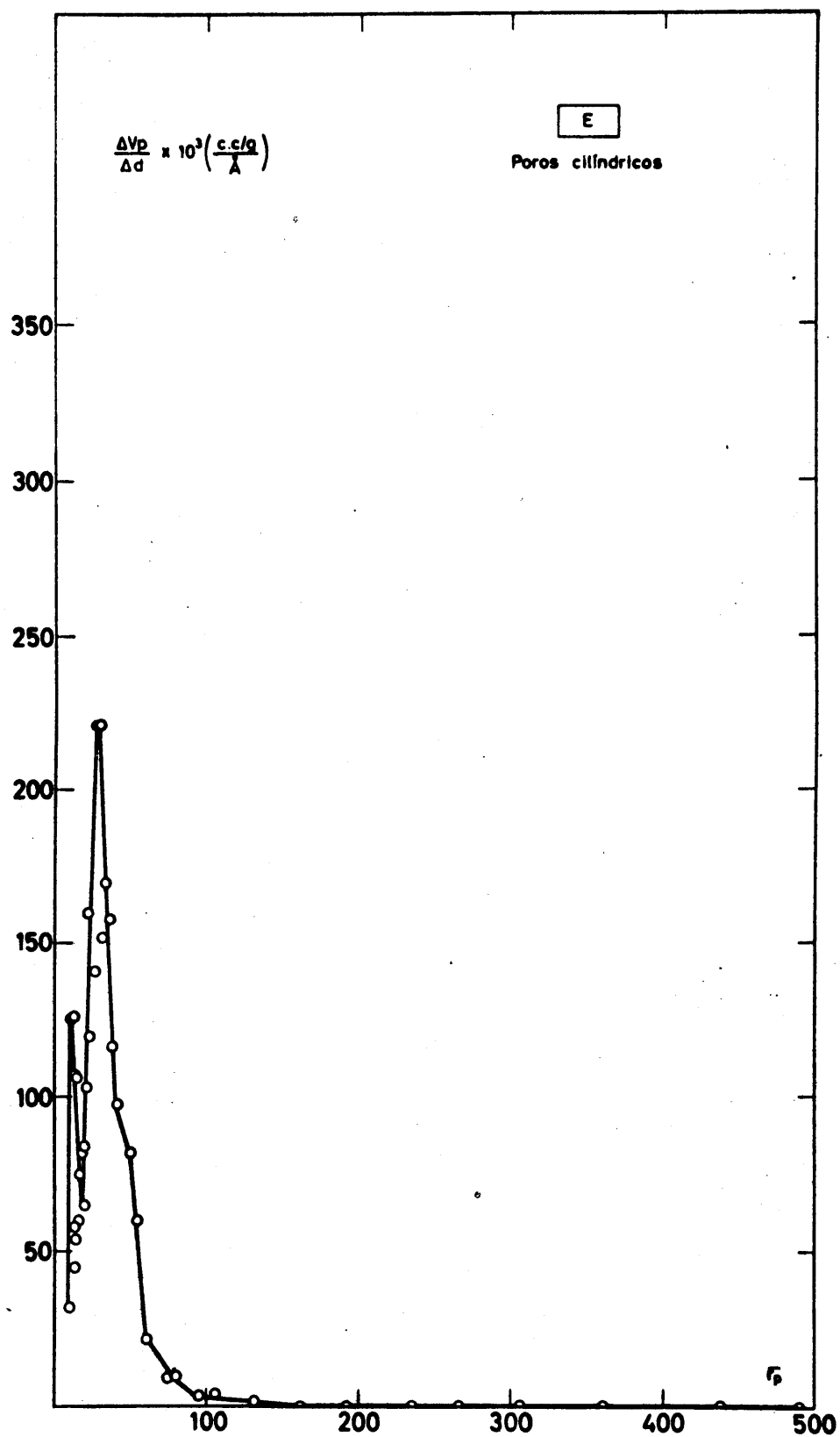
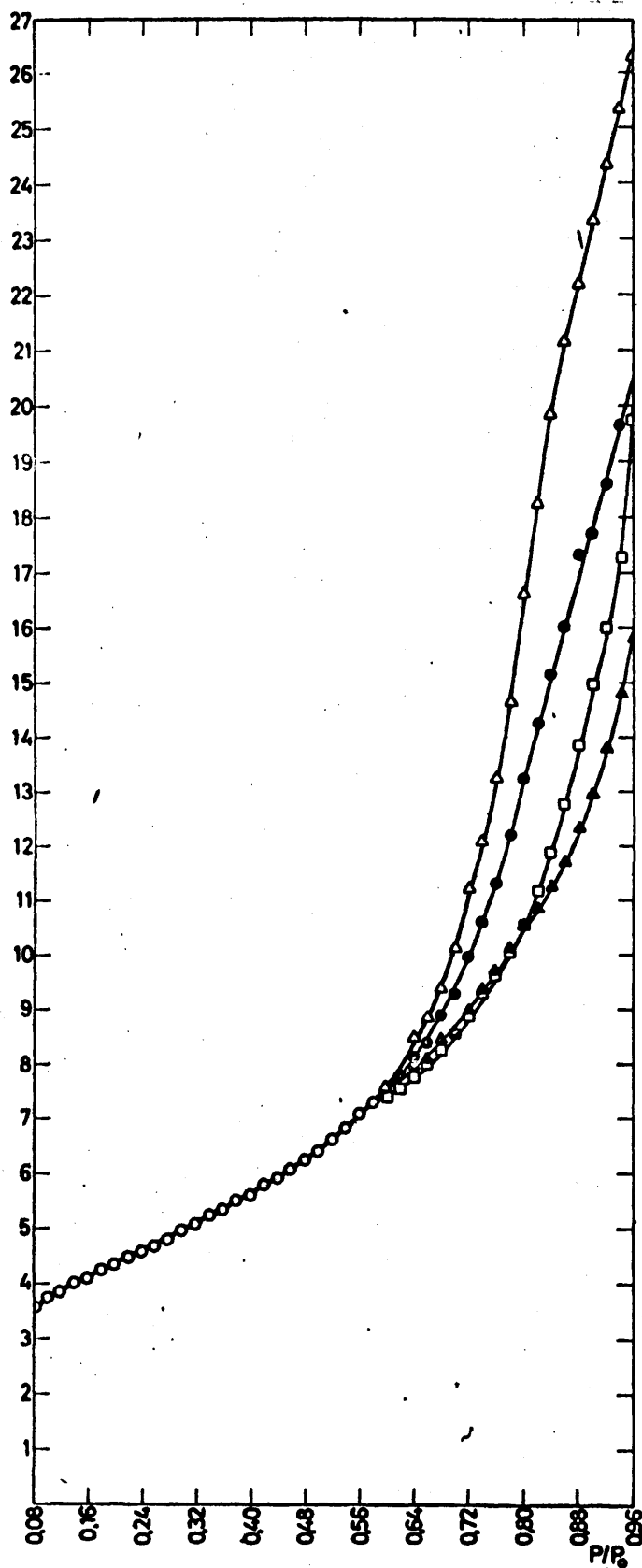


Figura 84

Curva de distribución de volumen de poros del compuesto E, supuestos poros cilíndricos



1. Ortof. de Al. ge-
lificados.

2. Valores medios pa
ra cualquier ortofo
de Al.

Valores de de Boer
y col.

4. Ortofo. de Al. no
gelificados.

Figura 85. Valores de la capa multimolecular adsorbida (t)
frente a presión relativa (P/P_0).

Tabla 30
Magnitudes propias de los sistemas porosos presentes en los fosfatos de aluminio

p/po	t	$r_k = \frac{-4'05}{\log \frac{p}{p_o}}$	$d = r_k + 2t$	$R = \frac{d}{d - 2t}$	Δt	\bar{r}_k	\bar{d}	Rx _i *
0'08	3'57	3'691	10'83	2'934	0'18	3'870	11'19	2'628
0'10	3'75	4'050	11'55	2'851	0'13	4'223	11'85	2'619
0'12	3'88	4'397	12'16	2'763	0'15	4'069	12'48	2'609
0'14	4'03	4'742	12'80	2'229	0'07	4'914	13'05	2'540
0'16	4'10	5'087	13'29	2'611	0'16	5'261	13'62	2'541
0'18	4'26	5'436	13'96	2'567	0'08	5'614	14'22	2'423
0'20	4'34	5'793	14'47	2'447	0'15	5'974	14'80	2'431
0'22	4'49	6'155	15'14	2'457	0'08	6'343	15'40	2'343
0'24	4'57	6'532	15'67	2'399	0'12	6'727	15'98	2'342
0'26	4'69	6'923	16'30	2'355	0'12	7'128	16'62	2'263
0'28	4'81	7'323	16'94	2'315	0'14	7'533	17'29	2'253
0'30	4'95	7'743	17'64	2'279	0'12	7'968	17'98	2'200
0'32	5'07	8'181	18'32	2'239	0'16	8'408	18'71	2'178
0'34	5'23	8'635	19'10	2'210	0'11	8'888	19'45	2'131
0'36	5'34	9'122	19'80	2'171	0'15	9'382	20'21	2'106
0'38	5'49	9'642	20'62	2'139	0'13	9'905	21'02	2'060
0'40	5'62	10'17	21'41	2'105	0'15	10'45	21'86	2'057
0'42	5'79	10'74	22'32	2'078	0'14	11'04	22'76	2'010
0'44	5'93	11'34	23'20	2'045	0'15	11'68	23'69	2'000
0'46	6'08	12'02	24'18	2'011	0'15	12'35	24'69	1'951
0'48	6'26	12'69	25'21	1'986	0'14	13'07	25'73	1'938
0'50	6'40	13'46	26'26	1'891	0'24	13'86	26'90	1'905
0'52	6'64	14'26	27'54	1'931	0'19	14'69	28'16	1'868
0'54	6'83	15'12	28'78	1'903	0'25	15'19	29'53	1'858

Tabla 30

Magnitudes propias de los sistemas porosos presentes en los fosfatos de aluminio.
(Continuación)

p/p_o	t	$r_k = \frac{-4'05}{\log \frac{p}{p_o}}$	$d=r_k+2t$	$R=\frac{d}{d-2t}$	Δt	\bar{r}_k	\bar{d}	Rx_i^*
0'56	7'08	16'07	30'29	1'877	0'20	16'58	30'47	1'825
0'58	7'28	17'29	31'65	1'851	0'31	17'67	32'54	1'080
0'60	7'59	18'25	33'43	1'831	0'20	18'86	34'24	1'776
0'62	7'79	18'47	35'05	1'800	0'37	20'17	36'12	1'761
0'64	8'16	20'87	37'19	1'782	0'25	21'68	38'25	1'722
0'66	8'41	22'50	39'32	1'747	0'43	23'37	40'66	1'708
0'68	8'88	24'25	42'01	1'732	0'41	25'18	43'35	1'677
0'70	9'29	26'12	44'70	1'711	0'68	27'22	46'48	1'661
0'72	9'97	28'32	48'26	1'704	0'63	29'62	50'19	1'626
0'74	10'60	30'92	52'12	1'685	0'72	33'87	55'79	1'618
0'76	11'32	36'82	59'46	1'654	0'86	37'33	60'85	1'554
0'78	12'19	37'85	62'23	1'644	1'06	39'70	65'12	1'570
0'80	13'25	41'75	68'25	1'646	0'95	44'42	71'87	1'557
0'82	14'20	47'09	75'49	1'603	0'95	50'30	79'65	1'540
0'84	15'15	53'50	83'80	1'566	0'85	57'66	88'81	1'512
0'86	16'00	61'83	93'83	1'517	1'33	67'40	100'7	1'477
0'88	17'33	71'97	107'7	1'474	1'37	80'69	115'7	1'423
0'90	17'70	88'42	123'8	1'400	0'90	100'5	136'8	1'387
0'92	18'60	112'5	149'7	1'330	1'05	131'7	169'8	1'309
0'94	19'65	150'6	189'9	1'260	0'90	189'7	229'9	1'124
0'96	20'55	228'8	269'9	1'180	0'43	345'3	387'9	1'171
0'98	20'98	461'8	506'0	1'160	0'66			

$$* Rx_i = dx_i / \{dx_i - 2t(x_i - \Delta x)\}$$

Tabla 31
Magnitudes propias de los sistemas porosos
presentes en los fosfatos de aluminio
(Continuación)

p/p_0	$R = \frac{\bar{d}}{\bar{r}_k + 2\Delta t}$	$R' = \frac{\bar{d}}{\bar{r}_k + 2\Delta t}$	$\frac{\bar{d}}{r_k + 2t}$
0'86	1'437	1'561	93'83
0'88	1'386	1'548	107'7
0'90	1'343	1'516	123'8
0'92	1'269	1'481	149'7
0'94	1'200	1'508	189'9
0'96	1'120	1'688	269'9
0'98	1'065	1'500	506'0
1'00			

Tabla 31
Magnitudes propias de los sistemas porosos
presentes en los fosfatos de aluminio
(Continuación)

p/p_0	$R = \frac{\bar{d}}{\bar{r}_k + 2\Delta t}$	$R' = \frac{\bar{d}}{r_k + 2\Delta t}$	$\frac{\bar{d}}{r_k + 2t}$
0'08	2'645	2'762	10'83
0'10	2'645	2'749	11'55
0'12	2'643	2'655	12'16
0'14	2'600	2'674	12'80
0'16	2'584	2'517	13'29
0'18	2'440	2'539	13'96
0'20	2'464	2'430	14'47
0'22	2'376	2'436	15'14
0'24	2'369	2'370	15'67
0'26	2'292	2'321	16'30
0'28	2'255	2'275	16'94
0'30	2'213	2'253	17'64
0'32	2'192	2'201	18'32
0'34	2'143	2'195	19'10
0'36	2'137	2'145	19'80
0'38	2'087	2'123	20'62
0'40	2'066	2'087	21'41
0'42	2'033	2'065	22'32
0'44	2'010	2'022	23'20
0'46	1'977	2'004	24'18
0'48	1'951	1'983	25'21
0'50	1'927	1'932	26'26
0'52	1'875	1'923	27'54
0'54	1'868	1'890	28'78
0'56	1'835	1'850	30'29
0'58	1'794	1'816	31'65
0'60	1'779	1'800	33'43
0'62	1'727	1'787	35'05
0'64	1'724	1'789	37'19
0'66	1'678	1'740	39'32
0'68	1'667	1'729	42'01
0'70	1'626	1'691	44'70
0'72	1'625	1'696	48'26
0'74	1'580	1'724	52'12
0'76	1'558	1'578	59'46
0'78	1'553	1'629	62'23
0'80	1'551	1'646	68'25
0'82	1'525	1'625	75'49
0'84	1'496	1'608	83'80
		1'561	

Tabla 31

Espesor de la capa multimolecular
adsorbida (t) en fosfatos de aluminio.
(Continuación)

p/po	A	A-1	A-2	A-5	B	B-1	B-2
0'08	3'58	3'63	4'28	3'62	3'85	3'33	3'60
0'10	3'71	3'80	4'50	3'85	4'00	3'73	3'69
0'12	3'80	3'93	4'65	3'96	4'08	3'80	3'89
0'14	3'94	4'06	4'75	4'10	4'15		4'00
0'16	4'02	4'19	4'86	4'22	4'27	3'82	4'07
0'18	4'07	4'32	4'96	4'33	4'40		4'22
0'20	4'20	4'45	5'07	4'48	4'51	4'04	4'36
0'22	4'31	4'57	5'12	4'59	4'63		4'50
0'24	4'38	4'67	5'17	4'68	4'73	4'36	4'63
0'26	4'46	4'79	5'28	4'79	4'82		4'78
0'28	4'66	4'88	5'33	4'91	4'92	4'66	4'94
0'30	4'87	5'06	5'38	4'99	5'03		5'15
0'32	4'97	5'18	5'43	5'11	5'10	4'96	5'35
0'34	5'11	5'31	5'53	5'22	5'20		5'51
0'36	5'21	5'40	5'59	5'34	5'35	5'31	5'67
0'38	5'41	5'57	5'69	5'42	5'51		5'82
0'40	5'51	5'70	5'80	5'54	5'69	5'70	5'92
0'42	5'72	5'83	5'90	5'68	5'87		6'14
0'44	5'87	5'92	6'06	5'80	6'02	6'15	6'29
0'46	6'04	6'05	6'22	5'94	6'17		6'45
0'48	6'13	6'18	6'35	6'08	6'34	6'50	6'61
0'50	6'30	6'31	6'48	6'20	6'48		6'80
0'52	6'67	6'48	6'63	6'34	6'64	6'93	7'06
0'54	7'07	6'65	6'74	6'49	6'76		7'40
0'56	7'48	6'78	6'90	6'66	6'93	7'52	7'61
0'58	8'04	6'96	7'00	6'77	7'09		7'91
0'60	8'51	7'13	7'10	6'92	7'28	8'19	8'18
0'62	9'03	7'34	7'21	7'06	7'48		8'49
0'64	9'49	7'53	7'37	7'23	8'06	8'88	8'85
0'66	10'23	7'69	7'52	7'38	8'54		9'27
0'68	11'03	7'86	7'68	7'58	9'19	9'84	9'88
0'70	12'23	8'04	7'84	7'81	10'38		10'69
0'72	13'36	8'21	7'99	8'01	11'86	11'08	11'73
0'74	14'66	8'43	8'25	8'24	13'34		12'96
0'76	16'30	8'69	8'57	8'50	14'77	12'44	14'58
0'78	17'93	9'07	9'14	8'78	16'48		16'65
0'80	18'92	9'55	9'40	9'13	19'57	13'56	20'54
0'82	19'77	9'98	9'72	9'53	21'64		23'91
0'84	20'24	10'50	10'08	9'93	25'08	14'25	25'92
0'86	20'86	11'02	10'55	10'50	26'80		27'60
0'88	21'07	11'71	11'34	11'31	27'87	14'88	27'96
0'90	21'44	12'75	11'75	12'17	28'52		28'12

Tabla 31

Espesor de la capa multimolecular
adsorbida (t) en fosfatos de aluminio
(Continuación)

p/po	A	A-1	A-2	A-5	B	B-1	B-2
0'92	21'62	13'48	12'38	13'66	28'88	15'83	28'32
0'94	21'68	14'22	13'16	15'50	29'16	16'00	28'38
0'96	21'74	14'73	14'10	17'11	29'45	16'20	28'51
0'98	21'81	15'17	15'00	19'80	29'50		28'58
1'00	21'87	15'56		21'64	29'68	21'60	28'64

Tabla 31

Espeor de la capa multímololecular adsorbida (t) en fosfatos de aluminio

p/po	C	D	E	F	t(medio) no. gel	t(medio) gel	t (media total)
0'08	3'19	3'23	3'78	3'75	3'57	3'57	3'57
0'10	3'43	3'41	3'90	3'93	3'75	3'75	3'75
0'12	3'58	3'67	4'02	4'11	3'88	3'88	3'88
0'14	3'75	3'83	4'14	4'27	4'03	4'03	4'03
0'16	3'93	3'98	4'24	4'37	4'10	4'10	4'10
0'18	4'09	4'11	4'35	4'45	4'26	4'26	4'26
0'20	4'20	4'24	4'47	4'49	4'34	4'34	4'34
0'22	4'29	4'36	4'59	4'59	4'49	4'49	4'49
0'24	4'44	4'47	4'71	4'60	4'57	4'57	4'57
0'26	4'48	4'59	4'81	4'69	4'69	4'69	4'69
0'28	4'70	4'72	4'92	4'74	4'81	4'81	4'81
0'30	4'74	4'86	5'04	4'85	4'95	4'95	4'95
0'32	4'89	5'04	5'16	4'89	5'07	5'07	5'07
0'34	4'93	5'22	5'30	4'99	5'23	5'23	5'23
0'36	5'03	5'35	5'51	5'06	5'34	5'34	5'34
0'38	5'09	5'58	5'63	5'19	5'49	5'49	5'49
0'40	5'22	5'73	5'75	5'29	5'62	5'62	5'62
0'42	5'29	5'93	5'86	5'46	5'79	5'79	5'79
0'44	5'47	6'15	6'01	5'57	5'93	5'93	5'93
0'46	5'68	6'37	6'13	5'71	6'08	6'08	6'08
0'48	5'91	6'66	6'29	5'83	6'26	6'26	6'26
0'50	6'12	6'91	6'43	6'00	6'40	6'40	6'40
0'52	6'33	7'22	6'63	6'12	6'64	6'64	6'64
0'54	6'49	7'49	6'86	6'35	6'83	6'83	6'83

Tabla 31

Espesor de la capa multimolecular adsorbida (t) en fosfatos de aluminio
(Continuación)

p/po	C	D	E	F	t(medio) no gel	t(medio) gel	t (media total)
0'56	6'74	7'80	7'04	6'46	7'08	7'08	7'08
0'58	6'96	8'07	7'31	6'69	7'28	7'28	7'28
0'60	7'20	8'45	7'64	6'84	7'59	7'59	7'59
0'62	7'44	8'74	8'04	7'11	7'79	7'79	7'79
0'64	7'65	9'05	8'32	7'34	7'94	8'48	8'16
0'66	7'89	9'36	8'70	7'54	8'09	8'85	8'41
0'68	8'14	9'68	9'08	7'74	8'46	9'38	8'88
0'70	8'46	9'99	9'50	8'01	8'60	10'16	9'29
0'72	8'50	10'25	10'03	8'34	9'02	11'12	9'97
0'74	8'97	10'61	10'60	8'83	9'38	12'08	10'60
0'76	9'09	10'92	11'45	9'32	9'70	13'28	11'32
0'78	9'54	11'32	12'06	10'15	10'14	14'65	12'19
0'80	9'83	11'59	12'68	11'04	10'53	16'63	13'25
0'82	10'11	11'99	13'76	12'29	10'85	18'27	14'20
0'84	10'34	12'35	14'33	13'69	11'24	19'85	15'15
0'86	10'97	12'66	14'90	15'69	11'71	21'17	16'00
0'88	11'70	13'17	15'61	18'40	12'35	22'18	17'33
0'90	12'40	13'60	16'29	22'27	12'96	23'32	17'70
0'92	13'48	14'09	16'89	25'97	13'82	24'34	18'60
0'94	15'26	14'80	17'33	30'23	14'82	25'36	19'65
0'96	17'17	15'34	17'74	34'04	15'84	26'30	20'55
0'98	19'27	15'87	17'86		16'25	27'22	21'74
1'00		16'20	17'95				

Tabla 32

Computación del sistema poroso (a partir de la isoterma de desorción)
del catalizador E, según el modelo "slit-shaped" y magnitudes calculadas en esta memoria.

1	2	3	4	5	6	7	8
p/p ₀	Vads. (mls)	d (Å)	V líquido f=0'001547	ΔV liq. (mls)	\bar{d} (Å)	ΔV _{xR} mls.	$\frac{cxRx\Delta t}{x\Sigma Sp \times 10^{-4}}$ (mls)
1'00	380'3	40'00	0'5883	0'0023	2250	0'00250	
0'98	378'8	506	0'5860	0'0025	387'9	0'00293	
0'96	377'2	269'9	0'5835	0'0018	229'9	0'00202	
0'94	374'7	189'9	0'5817	0'0071	169'8	0'00798	
0'92	372'1	149'7	0'5756	0'0048	136'8	0'00666	
0'90	369'0	123'8	0'5708	0'0046	115'7	0'00655	
0'88	366'0	107'7	0'5662	0'0090	100'7	0'0133	0'000035
0'86	360'2	93'83	0'5572	0'0065	88'81	0'00983	0'00013
0'84	356'0	83'80	0'5507	0'0108	79'65	0'0166	0'00036
0'82	349'0	75'49	0'5399	0'0247	71'87	0'0385	0'00054
0'80	333'0	68'25	0'5152	0'0263	65'12	0'0413	0'00015
0'78	316'0	62'23	0'4889	0'0248	60'85	0'0385	0'00031
0'76	300'0	59'46	0'4641	0'0232	55'79	0'0375	0'00039
0'74	285'0	52'12	0'4409	0'0232	50'19	0'0377	0'00044
0'72	270'0	48'26	0'4177	0'0263	46'48	0'0437	0'00049
0'70	253'0	44'70	0'3914	0'0263	43'35	0'0438	0'00067
0'68	236'0	42'01	0'3651	0'0227	40'66	0'0388	0'00050
0'66	222'0	39'32	0'3434	0'0247	38'25	0'0425	0'00065
0'64	206'0	37'19	0'3187	0'0228	36'12	0'0402	0'00044
0'62	191'3	35'05	0'2959	0'0151	34'24	0'0268	0'00077
0'60	181'5	33'43	0'2808	0'0155	32'54	0'0280	0'00047
0'58	171'5	31'65	0'2653	0'0116	30'47	0'0212	0'00081
0'56	164'0	30'29	0'2537				0'00056

Tabla 32
Tabla 32-B

9	10	11	12	13	14	15	16	17
V_p (mls)	ΣV_p (mls)	$S_p = \frac{2V_p \times 10^4}{a}$ m^2	ΣS_p m^2	Δt	R (adi)	$C = c \times R \times \Delta t$ 0'85	Δd	$\frac{V_p}{\Delta d}$
0'5883	0'0023	0'0204	0'0204	0'66	1'088	0'610	3'494	7'00x10 ⁻⁷
0'0023	0'0048	0'128	0'148	0'43	1'171	0'428	236'1	1'05x10 ⁻⁵
0'0025	0'0066	0'156	0'304	0'90	1'124	0'859	80'0	2'25x10 ⁻⁵
0'0018	0'0146	0'936	1'240	1'05	1'309	1'17	40'2	19'7x10 ⁻⁵
0'00795	0'0211	0'954	2'194	0'90	1'387	1'06	25'9	25'0x10 ⁻⁵
0'00653	0'0273	1'07	3'26	1'37	1'423	1'66	16'1	38'4x10 ⁻⁵
0'00619	0'0286	2'54	5'80	1'33	1'477	1'67	13'9	9'20x10 ⁻⁵
0'00128	0'0378	2'06	7'86	0'85	1'512	1'10	10'1	90'9x10 ⁻⁵
0'00919	0'0534	3'91	11'77	0'95	1'540	1'24	8'3	187x10 ⁻⁴
0'0156	0'0904	10'3	22'1	0'95	1'557	1'26	7'3	05'6x10 ⁻⁴
0'0370	0'1286	11'7	33'8	1'06	1'570	1'41	6'0	63'6x10 ⁻⁴
0'0382	0'1632	11'3	45'1	0'86	1'554	1'14	2'7	128x10 ⁻⁴
0'0346	0'1963	11'8	56'9	0'72	1'618	0'986	7'3	45'3x10 ⁻⁴
0'0331	0'2291	13'0	69'9	0'63	1'626	0'867	3'9	84'4x10 ⁻⁴
0'0328	0'2661	15'9	85'8	0'68	1'661	0'961	3'6	102x10 ⁻⁴
0'0370	0'3049	17'9	103'7	0'41	1'667	0'0581	2'7	143x10 ⁻⁴
0'0388	0'3372	15'8	119'5	0'43	1'708	0'0624	2'7	119x10 ⁻⁴
0'0323	0'3739	19'1	138'6	0'25	1'722	0'0365	2'1	174x10 ⁻⁴
0'0367	0'4064	17'9	156'5	0'37	1'761	0'0554	2'1	154x10 ⁻⁴
0'0325	0'4285	12'9	169'4	0'20	1'776	0'0302	1'7	130x10 ⁻⁴
0'0221	0'4484	12'2	181'6	0'31	1'808	0'0477	1'7	117x10 ⁻⁴
0'0199	0'4739	16'7	198'3	0'20	1'825	0'0310	1'4	182x10 ⁻⁴

Tabla 32-C

1	2	3	4	5	6	7	8
p/p _o	Vads. (mls)	d (Å)	V líquido f=0'001547	ΔV líq. (mls)	\bar{d} (Å)	ΔVxR mls.	$\frac{c \times R \times \Delta t}{\Sigma S p \times 10^{-4}}$ (mls)
0'54	155'8	28'72	0'2410	0'0127	29'53	0'0236	0'0078
0'52	150'0	27'54	0'2321	0'0099	28'16	0'0185	0'0063
0'50	145'3	26'26	0'2248	0'0073	26'90	0'0139	0'0085
0'48	141'0	25'21	0'2181	0'0067	25'76	0'0130	0'0051
0'46	137'0	24'18	0'2119	0'0062	24'69	0'0121	0'0057
0'44	133'0	23'20	0'2058	0'0061	23'69	0'0122	0'0095
0'42	129'0	22'32	0'1996	0'0062	22'76	0'0125	0'0057
0'40	125'0	21'41	0'1934	0'0062	21'86	0'0127	0'0064
0'38	121'0	20'62	0'1872	0'0062	21'02	0'0128	0'0057
0'36	118'0	19'80	0'1825	0'0047	20'21	0'0990	0'0069
0'34	115'0	19'10	0'1779	0'0046	19'45	0'0980	0'0052
0'32	112'0	18'32	0'1733	0'0046	18'71	0'0100	0'0078
0'30	109'0	17'64	0'1686	0'0047	17'98	0'0103	0'0060
0'28	105'3	16'94	0'1629	0'0057	17'29	0'0128	0'0073
0'26	101'5	16'30	0'1570	0'0059	16'62	0'0134	0'0064
0'24	99'0	15'67	0'1532	0'0038	15'98	0'00890	0'0068
0'22	97'0	15'14	0'1501	0'0031	15'40	0'00726	0'0046
0'20	93'0	14'47	0'1439	0'0062	14'80	0'0151	0'0091
0'18	90'0	13'96	0'1392	0'0047	14'22	0'0114	0'0050
0'16	87'0	13'29	0'1346	0'0046	13'62	0'0117	0'0107
0'14	83'0	12'80	0'1296	0'0050	13'05	0'0127	0'0047
0'12	80'0	12'16	0'1238	0'0058	12'48	0'0151	0'0107
0'10	76'0	11'55	0'1188	0'0050	11'85	0'0131	0'0095
0'08							

Tabla 32-D

9	10	11	12	13	14	15	16	17
V_p (mls)	ΣV_p (mls)	$S_p = \frac{2V_p \times 10^4}{d^2}$	ΣS_p m^2	Δt	R	$C = \frac{\alpha R \times \Delta t}{0.85}$	Δd	$\frac{V_p}{\Delta d}$
0'0158	0'4897	10'7	209'0	0'25	1'858	0'395	1'5	105x10 ⁻⁴
0'0122	0'5019	8'6	217'6	0'19	1'868	0'302	1'3	93'8x10 ⁻⁴
0'0054	0'5073	4'0	221'6	0'24	1'905	0'389	1'2	45'0x10 ⁻⁴
0'0079	0'5152	6'1	227'7	0'14	1'938	0'231	1'1	71'8x10 ⁻⁴
0'0064	0'5216	5'1	232'8	0'15	1'951	0'249	1'0	64'0x10 ⁻⁴
0'0063	0'5279	5'3	238'1	0'15	2'000	0'255	1'0	63'0x10 ⁻⁴
0'0068	0'5347	5'9	244'0	0'14	2'010	0'239	0'9	75'5x10 ⁻⁴
0'0063	0'5410	5'7	249'7	0'15	2'057	0'263	0'9	70'0x10 ⁻⁴
0'0071	0'5481	6'7	256'4	0'13	2'060	0'228	0'8	88'7x10 ⁻⁴
0'0030	0'5511	3'0	259'4	0'15	2'106	0'269	0'8	37'5x10 ⁻⁴
0'0046	0'5557	4'7	264'1	0'11	2'131	0'199	0'7	65'7x10 ⁻⁴
0'0022	0'5579	2'3	266'4	0'16	2'178	0'296	0'7	31'4x10 ⁻⁴
0'0043	0'5622	4'7	271'1	0'12	2'200	0'224	0'8	53'7x10 ⁻⁴
0'0055	0'5677	6'3	277'4	0'14	2'253	0'269	0'6	91'6x10 ⁻⁴
0'0070	0'5747	8'4	285'8	0'12	2'263	0'230	0'7	100x10 ⁻⁴
0'0021	0'5768	2'6	288'4	0'12	2'342	0'239	0'6	34'9x10 ⁻⁴
0'0027	0'5795	3'5	291'9	0'08	2'343	0'159	0'6	44'8x10 ⁻⁴
0'0060	0'5855	8'1	300'0	0'15	2'431	0'311	0'6	100x10 ⁻⁴
0'0064	0'5919	9'0	309'0	0'08	2'423	0'165	0'5	128x10 ⁻⁴
0'0010	0'5929	1'4	310'4	0'16	2'541	0'346	0'7	14'2x10 ⁻⁴
0'0080	0'6009	12'2	322'6	0'07	2'540	0'151	0'5	160x10 ⁻⁴
0'0044	0'6053	7'0	329'6	0'15	2'609	0'333	0'6	73'0x10 ⁻⁴
0'0036	0'6089	6'0	335'6	0'13	2'619	0'289	0'6	59'8x10 ⁻⁴

Tabla 33

Computación del sistema poroso (a partir de la isoterma de adsorción) del catalizador E, según el modelo "Slit-shaped" y magnitudes calculadas en esta memoria.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
P/P _o	V _{ads} (mls)	d (Å)	V _{líquido} f=0'001547	ΔV	\bar{d} (Å)	ΔV _{xR} (mls)	$\frac{cxRx\Delta t}{x\sum Sp \times 10^{-4}}$ (mls)	V _p (mls)
1'00	380'0	4000	0'5879	0'0031	2240	0'00377		0'00377
0'98	378'0	498	0'5848	0'0047	381	0'00544		0'00543
0'96	375'0	265	0'5801	0'0108	225	0'0133		0'0133
0'94	368'0	186	0'5693	0'0155	166	0'0203	0'0000800	0'0202
0'92	358'0	147	0'5538	0'0216	1'34	0'0295	0'000301	0'0292
0'90	344'0	121	0'5322	0'0217	112	0'0317	0'000677	0'0310
0'88	330'0	103'2	0'5105					
0'86	315'0		0'4873	0'0418	92'6	0'0674	0'00226	0'0651
0'84	303'0	82'1	0'4687					
0'82	291'0		0'4502	0'0417	75'0	0'0720	0'00523	0'0668
0'80	276'0	67'9	0'4270					
0'78	256'0		0'3960	0'0557	63'7	0'0992	0'0177	0'0875
0'76	240'0	59'5	0'3713					
0'74	224'0		0'3465	0'0433	54'5	0'0800	0'0151	0'0649
0'72	212'0	49'5	0'3280					
0'70	201'0		0'3109	0'0302	46'0	0'0573	0'0146	0'0427
0'68	195'0	42'5	0'2978					
0'66	184'0		0'2846	0'0255	40	0'0495	0'0153	0'0342
0'64	176'0	37'5	0'2723					
0'62	169'0		0'2614					

Tabla 33-B

1	10	11	12	13	14	15	16	17
P/P _o	ΣV_p	$S_p = \frac{2V_p \times 10^4}{\bar{a}}$	ΣS_p	Δt	R	$C = c_x R \times \Delta t$ 0'85	$\frac{\Delta V}{\Delta d}$	t
1'00	0'00377	0'0336	0'0336	0'09	1'217	0'0931	1'07x10 ⁻⁶	17'97
0'98	0'00921	0'285	0'319	0'14	1'157	0'138	23'3x10 ⁻⁶	17'88
0'96	0'0225	1'18	1'50	0'33	1'235	0'347	16'8x10 ⁻⁵	17'74
0'94	0'0427	2'43	3'93	0'48	1'310	0'533	51'7x10 ⁻⁵	17'41
0'92	0'0719	4'35	8'28	0'66	1'367	0'766	11'2x10 ⁻⁴	16'93
0'90	0'1029	5'53	13'81	0'66	1'459	0'818	17'4x10 ⁻⁴	16'27
0'88								15'61
0'86								14'90
0'84	0'1680	14'0	27'8	1'28	1'612	1'64	30'8x10 ⁻⁴	14'33
0'82								13'76
0'80	0'2348	17'8	45'6	1'28	1'727	1'88	47'0x10 ⁻⁴	13'05
0'78								12'11
0'76	0'3223	27'4	73'0	1'70	1'781	2'57	104x10 ⁻⁴	11'35
0'74								10'60
0'72	0'3872	25'6	98'6	1'32	1'847	2'07	64'9x10 ⁻⁴	10'03
0'70								9'51
0'68	0'4299	18'5	117'1	0'92	1'897	1'48	61'0x10 ⁻⁴	9'11
0'66								8'70
0'64	0'4641	17'1	134'2	0'79	1'943	1'31	68'4x10 ⁻⁴	8'32
0'62								7'99

Tabla 33-C

1	2	3	4	5	6	7	8	9
P/P _o	Vads (mls)	d (Å)	Vlíquido f=0'001547	ΔV	\bar{d} (Å)	ΔVxR (mls)	$\frac{c \times R \times \Delta t}{x \Sigma S p \times 10^{-4}}$ (mls)	V _p (mls)
0'60	161'8	34'3	0'2503	0'0220	35'9	0'0426	0'0147	0'0279
0'58	155'0		0'2398					
0'56	149'5	30'3	0'2313	0'0190	32'3	0'0384	0'0131	0'0253
0'54	145'0		0'2243					
0'52	140'0	27'5	0'2166	0'0147	28'9	0'0306	0'0145	0'0161
0'50	136'0		0'2104					
0'48	132'5	25'2	0'2050	0'0116	26'3	0'0244	0'0105	0'0139
0'46	129'5		0'2003					
0'44	127'0	23'3	0'1965	0'0085	24'2	0'0183	0'00854	0'0098
0'42	124'0		0'1918					
0'40	121'6	21'7	0'1881	0'0084	22'5	0'0188	0'00943	0'0094
0'38	118'4		0'1832					
0'36	115'0	20'0	0'1779	0'0102	20'8	0'0240	0'0121	0'0119
0'34	112'0		0'1732					
0'32	109'0	18'5	0'1686	0'0093	19'2	0'0226	0'0120	0'0106
0'30	106'5		0'1648					
0'28	103'7	17'1	0'1604	0'0082	17'8	0'0206	0'0116	0'00900
0'26	101'5		0'1570					
0'24	99'0	15'9	0'1532	0'0072	16'5	0'0188	0'0116	0'0072

Tabla 33-D

1	10	11	12	13	14	15	16	17
P/P _o	ΣV_P	$S_P = \frac{2V_P \times 10^4}{\bar{d}}$	ΣS_P	Δt	R	$C = c \times R \times \Delta t$ 0'85	$\frac{\Delta V}{\Delta d}$	t
0'60	0'4920	15'5	149'7	0'67	1'937	1'10	87'1x10 ⁻⁴	7'65
0'58								7'33
0'56	0'5173	7'8	157'5	0'51	2'020	0'876	63'2x10 ⁻⁴	7'14
0'54								6'86
0'52	0'5334	11'1	168'6	0'52	2'083	0'921	57'5x10 ⁻⁴	6'62
0'50								6'43
0'48	0'5373	10'5	179'1	0'35	2'100	0'625	60'4x10 ⁻⁴	6'27
0'46								6'13
0'44	0'5471	8'09	187'2	0'26	2'157	0'477	51'5x10 ⁻⁴	6'01
0'42								5'87
0'40	0'5565	8'40	195'6	0'26	2'237	0'494	58'7x10 ⁻⁴	5'75
0'38								5'60
0'36	0'5684	11'4	207'0	0'31	2'352	0'620	70'0x10 ⁻⁴	5'44
0'34								5'30
0'32	0'5790	11'0	218'0	0'28	2'434	0'579	70'6x10 ⁻⁴	5'16
0'30								5'04
0'28	0'5880	10'1	228'1	0'25	2'514	0'534	64'2x10 ⁻⁴	4'91
0'26								4'80
0'24	0'5952	8'72	236'8	0'23	2'606	0'509	60'0x10 ⁻⁴	4'68

Tabla 33-E

1	2	3	4	5	6	7	8	9
P/P _o	Vads (mls)	d (Å)	Vl _í quido f=0'001547	ΔV	\bar{d} (Å)	ΔVxR (mls)	cxRxΔt xΣSp _x 10 ⁻⁴ (mls)	V _p (mls)
0'22	97'0	14'6	0'1501	0'0093	15'3	0'0261	0'0158	0'0103
0'20	93'0		0'1438					
0'18	90'0		0'1392					
0'16	87'0	13'3	0'1346	0'0093	13'9	0'0263	0'0162	0'0101
0'14	83'8		0'1296					
0'12	80'0	12'0	0'1238	0'0108	12'6	0'0341	0'0232	0'0109
0'10	76'8		0'1188					
0'08	72'0	9'5	0'1139	0'0099	10'2	0'0400	0'0322	0'0088

Tabla 33-F

1	10	11	12	13	14	15	16	17
P/P _o	ΣV_p	$S_p = \frac{2V_p \times 10^4}{\bar{d}}$	ΣS_p	Δt	R	$C = c \times R \times \Delta t$ 0'85	$\frac{\Delta V}{\Delta d}$	t
0'22								4'59
0'20	0'6055	13'4	240'2	0'28	2'807	0'668	79'2x10 ⁻⁴	4'40
0'18								4'26
0'16	0'6156	14'5	254'7	0'28	2'829	0'673	77'6x10 ⁻⁴	4'12
0'14								3'96
0'12	0'6265	17'3	262'0	0'34	3'157	0'912	83'9x10 ⁻⁴	3'78
0'10								3'63
0'08	0'6353	17'2	289'2	0'37	3'923	1'23	35'2x10 ⁻⁴	3'41

Tabla 34

Computación del sistema poroso del catalizador E, según el modelo de poros cilíndricos.

1	2	3	4	5	6	7	8
p/p_0	Vads. (mls)	r_p (Å)	V líquido $f=0'001547$	ΔV líq. (mls)	\bar{r}_p (Å)	ΔV_{xR} mls.	$c_{xR} \Delta t$ $\times \Sigma S p \times 10^{-4}$ (mls)
1'000	380'3		0'5883	0'0004	3781	0'000404	
0'995	380'0	1901	0'5879	0'0003	1140	0'000311	
0'990	379'8	960.	0'5876	0'0013	772	0'00137	
0'985	379'0	647	0'5863	0'0003	556	0'000321	
0'980	278'8	489	0'5860	0'0005	437	0'000545	
0'975	378'5	394	0'5855	0'0004	360	0'000442	
0'970	378'2	332	0'5851	0'0006	306	0'000673	
0'965	377'8	284	0'5845	0'0010	266	0'00113	
0'960	377'2	250	0'5835	0'0006	235	0'000689	
0'955	376'8	223	0'5829	0'0012	211	0'00139	
0'950	376'0	201	0'5817	0'0011	191	0'00129	
0'945	375'3	183	0'5806	0'0009	176	0'00107	
0'940	374'7	168	0'5797	0'0008	162	0'000960	0'0000167
0'935	374'2	156	0'5789	0'0011	150	0'00133	0'0000188
0'930	373'5	145	0'5778	0'0008	140	0'000980	0'0000226
0'925	373'0	135	0'5770	0'0014	131	0'00173	0'0000256
0'920	372'1	127	0'5756	0'0011	124	0'00137	0'0000304
0'915	371'5	120	0'5747	0'0014	117	0'00176	0'0000323
0'910	370'6	114	0'5733	0'0009	111	0'00114	0'0000374
0'905	370'0	108	0'5724	0'0016	105	0'00205	0'0000409
0'900	369'0	103	0'5708	0'0046	93'7	0'00598	0'000179
0'88	366'0	86'2	0'5662				

Tabla 34-B

1	9	10	11	12	13	14	15	16
P/Po	V_p (mls)	ΣV_p (mls)	$S_p = \frac{2V_p \times 10^4}{r_p^2}$	ΣS_p m^2	Δt	R	$C = c \cdot R \cdot \Delta t$ 0'85	$\frac{V_p}{r_p}$
1'000	0'00040	0'00040	0'00211	0'00211	0'67	1'011		5×10^{-7}
0'995	0'00031	0'00071	0'00543	0'00754	0'61	1'036		$3'29 \times 10^{-6}$
0'990	0'00137	0'00208	0'0354	0'01108	0'55	1'053		$4'37 \times 10^{-6}$
0'985	0'00032	0'00240	0'0115	0'01223	0'55	1'072		$2'02 \times 10^{-6}$
0'980	0'00055	0'00295	0'0251	0'01474	0'58	1'090		$5'78 \times 10^{-6}$
0'975	0'00044	0'00339	0'0244	0'0391	0'68	1'107		$7'09 \times 10^{-6}$
0'970	0'00067	0'00406	0'0437	0'08282	0'85	1'121		$15'2 \times 10^{-6}$
0'965	0'00113	0'00519	0'0849	0'1677	0'84	1'132		$33'2 \times 10^{-6}$
0'960	0'00069	0'00588	0'0587	0'2264	0'54	1'148		$25'5 \times 10^{-6}$
0'955	0'00139	0'00727	0'131	0'257	0'47	1'161		$63'1 \times 10^{-6}$
0'950	0'00129	0'00856	0'135	0'392	0'41	1'174		$71'6 \times 10^{-6}$
0'945	0'00107	0'00963	0'121	0'513	0'36	1'186	0'363	$71'3 \times 10^{-6}$
0'940	0'000943	0'01057	0'116	0'629	0'32	1'200	0'326	$78'5 \times 10^{-6}$
0'935	0'00131	0'01188	0'174	0'803	0'29	1'213	0'299	$11'9 \times 10^{-5}$
0'930	0'00096	0'01284	0'137	0'940	0'27	1'225	0'281	$9'60 \times 10^{-5}$
0'925	0'00170	0'01454	0'259	1'199	0'26	1'237	0'273	$21'2 \times 10^{-5}$
0'920	0'00134	0'01588	0'216	1'315	0'24	1'248	0'254	$19'1 \times 10^{-5}$
0'915	0'00173	0'01761	0'295	1'510	0'23	1'258	0'246	$28'8 \times 10^{-5}$
0'910	0'00110	0'01871	0'198	1'708	0'23	1'270	0'248	$18'3 \times 10^{-5}$
0'905	0'00201	0'02072	0'382	2'090	0'22	1'283	0'240	$40'2 \times 10^{-5}$
0'900	0'00580	0'02652	1'23	2'32	0'78	1'300	0'858	$34'5 \times 10^{-5}$

Tabla 34-C

1	2	3	4	5	6	7	8
p/po	Vads. (mls)	r _p (Å)	V líquido f=0'001547	ΔV líq. (mls)	r _p (Å)	ΔVxR mls.	cxRxΔt xΣSp _x 10 ⁻⁴ (mls)
0'86	360'2	74'1	0'5572	0'0090	79'7	0'0121	0'000164
0'84	356'0	64'9	0'5507	0'0065	69'3	0'00895	0'000403
0'82	349'0	57'8	0'5399	0'0108	61'3	0'0152	0'000446
0'80	333'0	52'0	0'5152	0'0247	54'8	0'0358	0'000704
0'78	316'0	47'4	0'4889	0'0263	49'5	0'0392	0'00127
0'76	300'0	43'3	0'4641	0'0248	45'3	0'0378	0'00186
0'74	285'0	39'9	0'4409	0'0232	41'6	0'0362	0'00241
0'72	270'0	37'0	0'4177	0'0232	38'4	0'0370	0'00286
0'70	253'0	34'5	0'3914	0'0263	35'7	0'0428	0'00326
0'68	236'0	32'2	0'3651	0'0263	33'2	0'0437	0'00445
0'66	222'0	30'1	0'3434	0'0217	31'1	0'0368	0'00471
0'64	206'0	28'4	0'3187	0'0247	29'2	0'0427	0'00485
0'62	191'3	26'8	0'2959	0'0232	27'5	0'0410	0'00521
0'60	181'5	25'3	0'2808	0'0151	25'9	0'0273	0'00607
0'58	171'5	23'9	0'2653	0'0155	24'5	0'0285	0'00629
0'56	164'0	22'7	0'2537	0'0116	23'2	0'0217	0'00728
0'54	155'8	21'6	0'2410	0'0127	22'2	0'0241	0'00641
0'52	150'0	20'6	0'2321	0'0089	21'0	0'0173	0'00696
0'50	145'3	19'5	0'2248	0'0073	20'1	0'0144	0'00729
0'48	141'0	18'7	0'2181	0'0067	19'1	0'0136	0'00687
0'46	137'0	17'8	0'2119	0'0052	18'3	0'0107	0'00716
0'44	133'0	17'0	0'2058	0'0061	17'5	0'0128	0'00685

Tabla 34-D

1	9	10	11	12	13	14	15	16
P/Po	V _p (mls)	ΣV _p (mls)	$S_p = \frac{2V_p \times 10^4}{\bar{r}_p^2}$	ΣS _p m ²	Δt	R	C=cxRxΔt 0'85	$\frac{V_p}{r_p}$
0'86	0'01190	0'03842	2'98	5'30	0'62	1'342	0'707	9'83x10 ⁻⁴
0'84	0'00855	0'04697	2'45	7'75	0'65	1'377	0'761	9'29x10 ⁻⁴
0'82	0'0159	0'0629	5'18	12'93	0'48	1'414	0'576	22'3x10 ⁻⁴
0'80	0'0315	0'0980	12'8	25'7	0'44	1'453	0'546	60'5x10 ⁻⁴
0'78	0'0397	0'1359	15'3	41'0	0'39	1'490	0'494	82'3x10 ⁻⁴
0'76	0'0359	0'1718	15'8	56'8	0'35	1'524	0'453	87'5x10 ⁻⁴
0'74	0'0334	0'2052	16'0	72'8	0'32	1'559	0'424	98'2x10 ⁻⁴
0'72	0'0341	0'2393	17'7	90'5	0'29	1'595	0'394	117 x10 ⁻⁴
0'70	0'0396	0'2789	22'1	112'6	0'26	1'629	0'360	158x10 ⁻⁴
0'68	0'0393	0'3182	23'7	136'3	0'28	1'662	0'395	170x10 ⁻⁴
0'66	0'0321	0'3403	20'5	156'8	0'24	1'695	0'346	152x10 ⁻⁴
0'64	0'0397	0'3782	25'9	182'7	0'21	1'730	0'309	222x10 ⁻⁴
0'62	0'0358	0'4140	26'0	208'7	0'19	1'767	0'285	223x10 ⁻⁴
0'60	0'0212	0'4352	16'3	224'0	0'19	1'805	0'291	141x10 ⁻⁴
0'58	0'0222	0'4574	17'3	241'3	0'18	1'840	0'281	158x10 ⁻⁴
0'56	0'0144	0'4718	12'4	263'7	0'19	1'873	0'302	120x10 ⁻⁴
0'54	0'0177	0'4895	15'9	279'6	0'15	1'901	0'243	160x10 ⁻⁴
0'52	0'0103	0'4998	9'8	289'4	0'15	1'950	0'249	103x10 ⁻⁴
0'50	0'0071	0'5069	7'0	296'4	0'15	1'976	0'252	64'5x10 ⁻⁴
0'48	0'0067	0'5136	7'0	303'4	0'135	2'023	0'232	83'7x10 ⁻⁴
0'46	0'0035	0'5171	3'8	307'2	0'135	2'054	0'236	38'8x10 ⁻⁴
0'44	0'0060	0'5231	6'8	314'0	0'125	1'095	0'223	75'0x10 ⁻⁴

Tabla 34-E

1	2	3	4	5	6	7	8
p/p ₀	Vads. (mls)	r _p (Å)	V liquido f=0'001547	ΔV liq. (mls)	r _p (Å)	ΔVxR mls.	cxRxΔt xΣSp _x 10 ⁻⁴ (mls)
0'42	129'0	16'3	0'1996	0'0062	16'6	0'0133	0'00747
0'40	125'0	15'6	0'1934	0'0062	15'9	0'0136	0'00747
0'38	121'0	15'0	0'1872	0'0062	15'3	0'0138	0'00739
0'36	118'0	14'3	0'1825	0'0047	14'6	0'0109	0'00710
0'34	115'0	13'7	0'1779	0'0046	14'0	0'0107	0'00711
0'32	112'0	13'1	0'1733	0'0046	13'4	0'0109	0'00736
0'30	109'0	12'5	0'1686	0'0047	12'8	0'0114	0'00874
0'28	105'3	12'0	0'1629	0'0057	12'3	0'0141	0'00823
0'26	101'5	11'5	0'1570	0'0059	11'7	0'0150	0'00871
0'24	99'0	11'0	0'1532	0'0038	11'2	0'00992	0'00836
0'22	97'0	10'5	0'1501	0'0031	10'7	0'00832	0'00865
0'20	93'0	10'0	0'1439	0'0062	10'2		
0'18	90'0	9'5	0'1392	0'0047	9'8		
0'16	87'0	9'1	0'1346	0'0046	9'3		
0'14	83'8	8'6	0'1296	0'0050	8'8		
0'12	80'0	8'1	0'1238	0'0058	8'4		
0'10	76'8	7'6	0'1188	0'0050	7'9		
0'08	72'0	7'1	0'1139	0'0049	7'4		

Tabla 34-F

1	9	10	11	12	13	14	15	16
P/Po	V_p (mls)	ΣV_p (mls)	$S_p = \frac{2V_p \times 10^4}{r_p^2}$ m^2	ΣS_p m^2	Δt	R	$C = c \times R \times \Delta t$ 0'85	$\frac{V_p}{A_p}$
0'42	0'0058	0'5289	6'9	320'9	0'130	2'150	0'238	82'8x10 ⁻⁴
0'40	0'0061	0'5350	6'7	328'5	0'125	2'188	0'233	87'1x10 ⁻⁴
0'38	0'0064	0'5414	8'3	336'8	0'120	2'219	0'225	106x10 ⁻⁴
0'36	0'0038	0'5452	5'2	342'0	0'110	2'275	0'212	54'2x10 ⁻⁴
0'34	0'0036	0'5488	5'1	347'1	0'105	2'326	0'208	60'0x10 ⁻⁴
0'32	0'0035	0'5523	5'2	352'3	0'105	2'378	0'212	58'3x10 ⁻⁴
0'30	0'0027	0'5550	4'2	356'5	0'120	2'431	0'248	45'0x10 ⁻⁴
0'28	0'0059	0'5609	9'5	366'0	0'110	2'474	0'231	108x10 ⁻⁴
0'26	0'0063	0'5672	10'7	376'7	0'110	2'548	0'238	126x10 ⁻⁴
0'24	0'0016	0'5688	2'8	379'5	0'100	2'612	0'222	32x10 ⁻⁴
0'22					0'100	2'685	0'228	
0'20					0'105	2'769		
0'18					0'085	2'816	0'248	
0'16					0'100	2'923		
0'14					0'115	3'037		
0'12					0'135	3'088		
0'10					0'135	3'195		
0'08					0'140	3'322		

IV

ACIDEZ SUPERFICIAL.

IV A.- INTRODUCCION

El conocimiento inequívoco de que el craqueo catalítico es un proceso complejo que transcurre a través de catiónes carbonio (72) y la íntima relación existente entre éstos y las propiedades ácido-base de los catalizadores que lo gobiernan (73), confiere especial interés al estudio de la acidez de dichos compuestos.

Por cuanto los catalizadores de craqueo ejercen su acción en fase heterogénea, la consideración de los mismos desde el punto de vista ácido-base exige establecer previamente el concepto de fuerza ácida de una superficie sólida: la capacidad de dicha superficie para adsorber una base y convertirla en su ácido conjugado. En los casos en que la conversión, como es habitual, implica una transferencia protónica, puede asignarse a la superficie una función de Hammett (86), H_0 , de modo que:

$$H_0 = -\log \frac{a_{H^+} \cdot f_{B^-}}{f_{HB}}$$

en donde a_{H^+} representa la actividad del ion hidrógeno y f_{B^-} y f_{HB} los factores de actividad correspondientes a la base y a su ácido conjugado. Cuando la base forma un complejo con la superficie, la función H_0 -en virtud de las propiedades de los ácidos de Lewis- toma una forma diferente,

$$H_0 = -\log \frac{a_A \cdot f_{B^-}}{f_{AB}}$$

donde a_A es la actividad del ácido aceptor de electrones. El concepto de acidez superficial así establecido es expresable en términos de una relación de actividades e independiente de la estructura superficial, del área específica, del tamaño de poro y de otras magnitudes que es preciso considerar en fisicoquímica de superficies.

Las peculiaridades que presenta la valoración de centros ácidos en sustancias sólidas, ha motivado la puesta a punto de métodos muy diversos que difieren entre sí tanto por las reacciones y compuestos implicados como por el intervalo de temperaturas en que se actúa. Así, en fase acuosa, se han utilizado la valoración directa con álcalis (74), la medida del dióxido de carbono liberado de una solución de bicarbonato sódico (75), el cambio iónico (76), etc. En fase líquida no acuosa pueden citarse, como más destacados, el desprendimiento de metano con el reactivo de Zerewitinow (77) y la valoración con fases orgánicas utilizando distintos disolventes, indicadores o procedimientos varios para determinar el punto de equilibrio (78).

En fase gaseosa se han utilizado la adsorción de vapores de amoníaco o de bases orgánicas (n-butilamina, piridina, quinoleína, etc.) a temperatura ambiente o próximas a las de craqueo (79), la quimisorción de dióxido de carbono en distintas condiciones de presión y temperatura (80) y la esterificación de ácidos orgánicos con alcoholes en el propio reactor de craqueo y en condiciones comparables a las de éste (81).

Como una nueva técnica aplicada con éxito en los últimos años a la valoración de la acidez de compuestos sólidos, pueden destacarse los estudios espectroscópicos I.R. de sustancias básicas quimisorbidas en los catalizadores problema (82).

El carácter ácido particular de los catalizadores de craqueo y la necesidad de establecer relaciones concluyentes entre la acidez valorada por los procedimientos indicados y la que interviene realmente en el proceso, han motivado extensas discusiones sobre el grado de aplicación de los métodos acidimétricos en el sentido que nos ocupa. Si, en casos numerosos, se han conseguido relaciones estrechas entre los resultados de algunos de estos procedimientos y la actividad

catalítica (83), no es posible establecer de modo inequívoco si las características del catalizador determinadas en ciertas condiciones de medio, temperatura, etc., permanecen inalteradas en contacto con los reaccionantes y los productos de craqueo en las condiciones de operación.

Entre las objeciones más serias presentadas a la valoración de superficies ácidas con álcalis en líquidos acuosos (84) puede destacarse la exaltación del carácter ácido del catalizador por el efecto dipolar de las moléculas de agua. No obstante, su aplicación con diferentes indicadores con intervalos de viraje a pK crecientes, puede suministrar un conocimiento aproximado del "tanto por ciento de fuerza ácida" que poseen los materiales problema.

Las determinaciones de acidez en medios no polares rigurosamente anhidros con indicadores de adsorción carecen de las limitaciones antes citadas y, en términos generales, conducen a resultados suficientemente satisfactorios.

Después de un estudio crítico riguroso de los métodos existentes, la acidez de los ortofosfatos de aluminio objeto de nuestras investigaciones se ha determinado mediante la aplicación de los que se indican seguidamente:

- (a) Titulación de la acidez superficial total con álcalis en medio acuoso.
- (b) Valoración de la misma acidez con bases orgánicas, en medios no acuosos y con un indicador de adsorción para determinar el punto de equivalencia, de acuerdo con las especificaciones de Johnson (85).
- (c) Valoración -según Benessi (78)- de la acidez a intervalos de pH variables, también en medios no acuosos y con indicadores de adsorción. La elección adecuada de éstos dentro de la serie propuesta por Hammet (86) permite el conocimiento de la fuerza relativa de los distintos centros ácidos.

- (d) Valoraciones conductimétricas. Aunque no se han hallado precedentes en este sentido, se ha estudiado el grado de aplicación de la conductimetría -con hidróxido potásico en solución acuosa- a la titulación de los ortofosfatos de aluminio, por cuanto la existencia de peldaños en los diagramas correspondientes podría suministrar datos de interés en relación con la fuerza ácida diferencial de los distintos centros activos.

La diferencia fundamental entre los métodos de Johnson y de Benesi, resumidos en los apartados (b) y (c), estriba en la elección de los indicadores: si en el primero se opera con un único indicador -de pK lo bastante elevado para valorar la que puede considerarse acidez total-, en el Benesi, al operar con una serie de indicadores de pK decrecientes se titulan los centros ácidos de fuerza progresivamente mayor. Por este último procedimiento se ha podido constatar que determinados centros activos de algunos catalizadores de craqueo poseen una fuerza ácida superior a la del propio ácido sulfúrico (provocan el viraje a su forma ácida de sustancias como la antraquinona, $pK = -8.2$, o la 2,2,6-trinitroanilina, $pK = -9.3$)

IV. B METODOLOGIA EXPERIMENTAL

1. VALORACION CON ALCALIS EN MEDIO ACUOSO

(a) Preparación de reactivos.

Hidróxido potásico 0.07 N. Se obtiene una solución de base disolviendo 44,9963 g de hidróxido potásico Merck en agua destilada y completando la solución hasta 1 litro. Se diluyen a 1 litro 100 ml de esta solución y se contrasta con ácido oxálico 0.07 N.

Hidróxido potásico 0.085 N y 0.01 N. Se preparan y titulan como en el caso anterior, a partir de soluciones de álcali 0.85 N (47.6940 g/l.) y 0.1 N (56.1100 g/l.), respectivamente.

(b) Indicadores.

Puesto que la acidez de los compuestos en estudio a la concentración de trabajo (determinada de modo aproximado en los correspondientes ensayos previos) no es inferior a 3.5-4.0 unidades de pH, se utilizan los indicadores contenidos en la tabla 35, cuyo intervalo de viraje oscila entre $3.5 < \text{pH} < 9.0^*$. Todos ellos se recristalizan de etanol repetidas veces y se utilizan en forma de solución hidroalcohólica al 0.1 por ciento. La alizarina y el rojo Congo, que habrían sido también adecuados en principio, no pueden aplicarse por su carácter de reactivos del catión aluminio.

* A pH superiores, al último de los citados se determinaría asimismo la "basicidad" de los catalizadores.

Tabla 33
Indicadores utilizados en valoraciones en medio acuoso

Indicador	Intervalo de viraje (pH)	Coloración	
		Forma ácida	Forma básica
p-Dimetilaminobenceno	2.2-4.0	Roja	Amarilla
2,4-Dinitrofenol	2.8-4.7	Incolora	Azul violeta
Heliantina	3.1-4.4	Amarilla	Naranja
Purpura de bromocresol	4.2-5.4	Amarilla	Violeta
R rojo de metilo	4.4-6.2	Roja	Naranja
p-Nitrofenol	5.4-7.5	Amarilla pál.	Amarilla
m-Nitrofenol	6.6-8.6	Amarilla pál.	Amarilla
R rojo Neutro	6.8-8.0	R rojo	Amarilla
Fenolftaleína	8.2-9.8	Incolora	Violeta

(c) Método operatorio.

A una suspensión de 0.1-0.2 g de catalizador en 2-3 ml de agua destilada se agregan 1-2 gotas de indicador; la mezcla se homogeneiza y estabiliza durante 5 minutos y se adiciona, gota a gota, la solución de álcali de concentración conveniente hasta aparición de la coloración básica del indicador y persistencia de ésta durante unos minutos.

2. VALORACION DE LA ACIDEZ TOTAL POR EL METODO DE JOHNSON

(a) Reactivos utilizados.

Como bases valorantes se han utilizado n-butilamina y bencilamina "Merck" -destiladas sobre hidróxido potásico para eliminar trazas de agua que exaltarían la acidez de los compuestos en estudio-, en soluciones 0.0295 N y 0.0271 N (benceno), respectivamente. Estas bases no dan lugar a productos de oxidación coloreados al adsorberse sobre los fosfatos de aluminio.

El p-dimetilaminoazobenceno ($pK=+3.3$) empleado como indicador -el producto comercial, calidad "puro", se recristaliza repetidas veces de etanol y se seca sobre cloruro cálcico en un desecador de vacío- presenta un viraje perfectamente nítido.

Las experiencias de valoración se han realizado en el seno de benceno "Merck", destilado sobre sodio antes de su uso.

(b) Método operatorio.

Los catalizadores se pasan por un tamiz de 0.32 mm, se secan en estufa (100°C) y se pesan muestras dobles de 0.1 - 0.2 g, de acuerdo con su acidez. Se disponen en frascos de 15 ml provistos de tapón esmerilado, se agregan 5 ml de la so

lución de indicador en benceno (0.2 mg/ 1 ml) y el sistema se agita mecánicamente; al adsorberse el indicador sobre la superficie del sólido aparece una coloración roja que alcanza su máxima intensidad a los diez minutos de agitación. Se inicia la adición de la base valorante -con ayuda de una micropipeta- en porciones de 0.05 a 0.1 ml; como después de cada una de ellas se agita enérgicamente durante 20 minutos, la valoración completa requiere dos o tres días. Añadiendo la amina en pequeñas porciones se reduce al mínimo su adsorción sobre la superficie del catalizador; el punto final se advierte por la desaparición completa del color rojo característico del sólido. La ausencia de exceso de amina se comprueba agregando unas gotas de solución bencénica de ácido tricloroacético: el color rojo debe aparecer de nuevo al añadir 1-2 gotas de esta solución. Por otra parte, esta técnica permite valorar en retorno el exceso de amina si la cantidad de ácido agregado no supera los 0.5 ml de solución 0.3 N.

El error inherente al método no es en ningún caso superior al 5 por ciento.

3. VALORACION DEL NUMERO DE CENTROS ACIDOS POR EL PROCEDIMIENTO DE BENESI.

(a) Preparación de reactivos.

La solución de n-butilamina 0.03077 N se prepara disolviendo 0.2251 g de la amina pura en benceno rigurosamente anhidro y completando el volumen de la solución hasta 100 ml con el mismo disolvente.

(b) Indicadores.

Se han utilizado los indicadores de Hammet contenidos en la tabla 36. Los productos comerciales -de pureza

analítica- se recrystalizan de etanol hasta punto de fusión constante (la 2,4-dinitroanilina de mezcla etanol-acetona) y se desecan durante varias semanas sobre sulfato magnésico.

Tabla 36

Indicadores utilizados en la determinación de centros ácidos

Indicadores	pK	Coloración	
		Forma ácida	Forma básica
Rojo neutro	+6.80	Roja	Amarilla pálida
p-Dimetilaminoazobenceno	+3.30	Roja	Amarilla pálida
p-Aminoazobenceno	+2.80	Roja anaranjada	Amarilla
p-Nitroanilina	+1.10	Amarilla	Incolora
Violeta cristal	+0.80	Incolora	Azul violeta
o-Cloroanilina	-0.17	Amarilla	Amarilla pálida
o-Nitroanilina	-0.20	Amarilla	Amarilla pálida
2,4-Dinitroanilina	-4.40	Amarilla	Amarilla pálida
Benzalacetofenona	-5.60	Amarilla	Incolora
Antraquinona	-8.10	Amarilla	Incolora

(c) Método operatorio.

Las determinaciones por este método exigen la realización de unos ensayos preliminares de tipo cualitativo que tienen por objeto verificar si la adsorción del indicador sobre el catalizador en estudio motiva la aparición del color característico de la forma ácida del aquél. Si la adsorción no se produce o si el color desarrollado es el correspondiente a la forma básica, el indicador no es útil desde nuestro

punto de vista.

En las experiencias previas se dispone 0.1 g de catalizador en un tubo de ensayo, se agregan 2-3 ml de benceno y 1-3 gotas de indicador, se agita la mezcla durante 3 minutos y se observa la coloración del sólido suspendido. Puesto que los ensayos se realizan con indicadores de pK decrecientes, la no utilidad de cualquiera de ellos implica la de todos los que siguen en la tabla 36. Los fosfatos de aluminio objeto de nuestro estudio son valorables con rojo neutro, p-dimetilaminoazobenceno, p-aminoazobenceno y violeta cristal; los H.200, H.300 y H.400 -de color negro- son determinables únicamente con el último de los citados.

Las valoraciones cuantitativas se realizan por un método idéntico al descrito en la determinación de la acidez: total por el método de Johnson. Los resultados obtenidos se reproducen con un error inferior al ± 5 por ciento.

4. VALORACIONES CONDUCTIMETRICAS.

(a) Dispositivo de medida.

Se ha utilizado un conductómetro Metrohm, E 382, provisto de "ojo mágico" -su capacidad de medida es de 10^1 a 10^6 ohms en 5 gammas- con una precisión de ± 2 por ciento del valor de la magnitud determinada. Las células empleadas son las llamadas "de pipeta" -EA 660 - cuya constante es $C=10 \text{ cm}^{-1}$; con ellas pueden utilizarse muy pequeñas cantidades de líquido en cada medida.

(b) Método operatorio.

El conductómetro se conecta a la red a través de un autotransformador que asegura su alimentación constante a 125 voltios. El catalizador se suspende en 60 ml de agua destilada, la mezcla se homogeneiza mediante un agitador

magnético, se deja reposar hasta completa decantación del sólido y el líquido que sobrenada se introduce en la célula a través de la llave respectiva. Se sitúa el selector de gammas en el intervalo correspondiente a la resistencia a medir y se hace girar la escala del equilibrio del aparato hasta que coinciden las dos bandas del "ojo mágico"; si esto último no ocurre con la posición del selector adoptada éste se coloca en aquella que permita la coincidencia. Se anota la citada posición del selector y la lectura de la escala del potenciómetro; el líquido que llena la célula se reintegra a la solución -abriendo la llave correspondiente-, se agregan sucesivas porciones de 0.1 ml de hidróxido potásico 0.085 N con ayuda de una microbuteta, se agita la masa durante 3-4 minutos para conseguir una homogeneización satisfactoria, se decanta meramente, se aspira a la célula el líquido que sobrenada y así sucesivamente para cada punto de la curva de valoración, que se construye representando conductividades específicas ($x=c/r$) frente al ml de álcali añadidos. Durante toda la valoración la temperatura de la solución a medir se mantiene constante a $25 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ mediante un termotato de circulación.

IV C RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

1. DETERMINACION EN SOLUCION ACUOSA.

La acidez de los fosfatos de aluminio, determinada por valoración con álcali en solución acuosa se indica en las tablas 37 a 40. No obstante lo expuesto sobre la exaltación de su fuerza ácida por la presencia de las moléculas de agua, los valores hallados ponen bien de manifiesto no sólo la influencia sobre la misma del método de preparación de los diversos catalizadores y del tratamiento térmico a que son sometidos, sino también la acidez diferencial de los distintos centros activos.

Tabla 37

Acidez superficial de los catalizadores A, B, C, y E, determinada en solución acuosa

Indicador	Acidez superficial (meq./g.)		
	Cat. A	Cat. B	Cat. E
Fenofaleína	2.89	4.51	2.22
Rojo Neutro	1.55	2.00	0.92
Rojo de metilo	1.55	1.95	—
Púrpura de bromocresol	0.50	0.60	0.33
m-Nitrofenol	1.40	—	0.79
p-Nitrofenol	0.39	1.15	0.25

Los catalizadores C y D son muy poco ácidos (0.21 meq./g.), únicamente valorables con fenofaleína como indicador. Análogo comportamiento presentan los A con cantidades varia

bles de carbono depositado (A.1, A.2, A.5).

Tabla 38

Acidez superficial del catalizador F, en solución acuosa

Indicador	Acidez superficial (meq./g.)
Fenofaleína	2.10
Rojo Neutro	1.19
Heliantina	0.13
Rojo de metilo	0.36
p-Dimetilaminoazobenceno	0.14
Púrpura de bromocresol	0.31
m-Nitrofenol	0.66
p-Nitrofenol	0.17

Tabla 39

Acidez superficial, en solución acuosa, de los catalizadores de la serie G

Indicador	Acidez superficial (meq./g.) de los catalizadores					
	G.0	G.200	G.300	G.350	G.400	G.650
Fenofaleína	0.94	0.87	0.79	0.55	0.20	0.02
Rojo neutro	0.69	0.50	0.47	0.51	0.11	0.02

Tabla 40

Acidez superficial, en solución acuosa, de los catalizadores pertenecientes a la serie H

Indicador	Acidez superficial (meq./g.)	
	Catalizador H.0	Catalizador H.650
Fenofaleína	2.59	2.00
Rojo neutro	0.90	1.15

Los compuestos H.200 y H.300 no son valorables por este método puesto que su color negro no permite apreciar el viraje del indicador.

Los resultados expuestos revelan claramente la influencia que el agente de gelificación y el posterior tratamiento térmico del gel ejercen en la acidez de los catalizadores resultantes. Los compuestos de mayor fuerza ácida son, en términos generales, los obtenidos por precipitación del material con óxido de etileno -catalizadores A, B, E y H-; dentro de esta serie, la disminución de la cantidad de reactivo precipitante -materiales de la serie A-, el aumento de temperatura y del tiempo de calcinación -catalizador E- y la supresión del alcohol isopropílico como agente del lavado del gel -compuestos H- provocan una disminución sensible tanto de la acidez total de los geles como de la fuerza de sus diferentes centros ácidos. La influencia de los factores experimentales citados no es, sin embargo, uniforme; el tratamiento térmico final de los catalizadores parece ejercer la acción más destacada. En otro orden de ideas, la deposición de carbón sobre estos mate-

riales no sólo reduce sensiblemente su superficie específica (87) sino que, por otra parte, anula prácticamente sus propiedades ácidas.

La separación del gel por adición del dioxano y posterior concentración a baja temperatura de la masa resultante, conduce a materiales -catalizador D- cuya acidez superficial, de muy escasa entidad, es comparable a la del fosfato de aluminio comercial -compuesto C-.

La gelificación del fosfato con hidróxido amónico diluído origina un catalizador -compuesto F- cuya superficie específica (87) y acidez superficial son bastante satisfactorias, esta última comparable al catalizador E, precipitado con óxido de etileno y sometido a un tratamiento térmico enérgico. Por el contrario, la separación del gel con acetona -compuesto de la serie G- proporciona materiales de acidez muy baja, tanto menor cuanto más elevada es su temperatura de calcinación.

2. VALORACION DE ACIDEZ TOTAL POR EL METODO DE JOHNSON.

Los resultados obtenidos en la determinación de la fuerza ácida de los catalizadores por este método se resumen en la tabla 41; todos son valores promedio de al menos tres determinaciones suficientemente próximas.

Tabla 41

Acidez total de los fosfatos de aluminio determinada por el método de Johnson

Catalizador	Acidez superficial total (meq./g.)	
	Con n-butilamina	con bencilamina
A	0.75	0.72
B	0.64	—
B.2	1.07	—

D	0.16	0.15
E	1.10	—
F	0.45	0.42
G.0	0.23	—
G.200	0.31	—
G.300	0.30	—
H.650	0.81	—

Los catalizadores C, G.350, G.400 y H.0 presentan con el p-dimetilaminoazobenceno la coloración amarilla de la forma básica; su acidez es, por tanto, prácticamente nula.

Los compuestos A.1, A.2, A.5 y el resto de la serie H, de color oscuro, no son valorables por este método.

Aunque los valores obtenidos por este método no son coincidentes con los resultantes de la titulación en medio acuoso -se ha hecho referencia ya a la exaltación de la acidez por efecto dipolar de las moléculas de agua (84)-, se conserva en líneas generales la gradación de fuerza ácida observada en el caso anterior. En efecto, los catalizadores preparados por separación del gel con óxido de etileno -A, B, B.2, E y H- poseen la acidez total más elevada; a éstos sigue el precipitado con hidróxido amónico -compuesto F-, cuya fuerza ácida es asimismo bastante satisfactoria, y, como últimos términos de la serie, se hallan los gelificados con dioxano o acetona -catalizadores D y G- y el fosfato de aluminio comercial. Con esta técnica se observa también que la humidificación del compuesto con alcohol isopropílico como etapa previa a la calcinación final es en extremo secundaria: el catalizador H,650, en el que se ha suprimido dicho tratamiento, posee una acidez comparable a los A y B.

Las variaciones observadas entre catalizadores pertenecientes a un mismo grupo en relación con las titulaciones con álcali acuoso, son imputables a diferentes grados de exaltación de la fuerza ácida debidos a las características propias de los distintos centros activos.

El método de Johnson ha permitido estudiar asimismo la pérdida de acidez por envejecimiento que experimentan estas sustancias. En la tabla 42 se comparan los valores obtenidos en algunos de los casos más representativos.

Tabla 42

Pérdida de acidez por envejecimiento a temperatura ambiente de los catalizadores A, B y F

Catalizador	Acidez total (meq./g.)	
	Recientemente preparado	Envejecido durante 18 meses
A	0.92	0.75
B	0.64	0.59(*)
F	0.52	0.45

De modo bastante paralelo a la variación de la superficie específica de los fosfatos de aluminio con el tiempo (87), su acidez decrece asimismo en proporciones poco importantes; considerando, de otra parte, la gran capacidad de regeneración observada en estos catalizadores (87b.) puede concluirse que son materiales de larga vida, tanto en lo

(*) El tiempo de envejecimiento de este compuesto es de doce meses.

que se refiere a su área superficial y a las características de sus sistemas porosos (88) como a su fuerza ácida.

3. VALORACION DEL NUMERO DE CENTROS ACIDOS SEGUN BENESI.

La fuerza relativa de los distintos centros ácidos presentes en los fosfatos de aluminio -determinada por valoración con n-butilamina utilizando distintos indicadores de adsorción- se indica de modo esquemático en las tablas 43 a 45.

Tabla 43

Fuerza relativa de los centros ácidos presentes en los catalizadores A, B, C, D, E y F.

Catalizador	Acidez (meq./g.) frente a:		
	Rojo Neutro	p-Dimetilamino- azobenceno.	p-Aminoazo- benceno
A	1.31	0.74	0.64
B	1.20	0.64	0.54
C	0.05	(*)	(*)
D	0.20	0.15	0.10
E	1.26	1.10	0.94
F	0.98	0.45	0.42

(*) El compuesto no es valorable frente al indicador correspondiente.

Tabla 44

Fuerza relativa de los centros ácidos presentes en los catalizadores de la serie G

Catalizador	Acidez (meq./g.) frente a:			
	Violeta cristal	Rojo neutro	p-Dimetilamino azobenceno.	p-aminoazobenceno.
G.0	0.72	0.58	0.23	0.09
G.200	0.55	0.50	0.31	0.30
G.300	0.48	0.45	0.30	0.27
G.350	0.51	0.49	0.08	0.08
G.400	0.17	0.11	(*)	(*)
G.650	0.05	0.01	(*)	(*)

Los valores de los distintos tipos de acidez determinados por este método confirman los resultados obtenidos en las titulaciones en solución acuosa y por el método de Johnson, y, por otra parte, permiten obtener una información muy satisfactoria acerca de la influencia que el método de preparación de los compuestos ejerce en la distribución de centros ácidos. Nuevamente se observa que la gelificación con óxido de etileno proporciona los materiales más satisfactorios -compuestos A, B, E y H- respecto a todo grado de acidez, que la precipitación con hidróxido amónico -catalizador F- conduce a compuestos especialmente interesantes desde el punto de vista de la catálisis ácida y, por último, que, si las temperaturas medias de calcinación resultan poco ade-

(*) El catalizador presenta ya el color de la forma básica del indicador.

cuadas, puesto que originan sustancias con centros activos de escasa fuerza -H.200, H.300 y H.400-, el tratamiento térmico final en condiciones enérgicas conduce a productos -E y H.650- en que aquella es considerable.

Tabla 45

Fuerza relativa de los centros ácidos presentes en los catalizadores de la serie H

Catalizador	Acidez meq./g.)frente a:			
	Violeta cristal	Rojo neutro	p-Dimetilamino azobenceno.	p-Aminoazo benceno.
H.0	1.03	0.77	(**)	(**)
H.200	0.97	(*)	(*)	(*)
H.300	0.61	(*)	(*)	(*)
H.400	0.56	(*)	(*)	(*)
H.650	1.20	1.59	0.81	0.79

En relación con las valoraciones de los compuestos G y H utilizando violeta cristal como indicador, es interesante destacar el cambio de color que se observa después del viraje de aquél si se prosigue la adición de n-butilamina: la coloración violeta característica de su forma básica palidece gradualmente hasta llegar a incolora. Este comportamiento singular del sistema puede deberse a la presencia en el catalizador

(*) El color oscuro del catalizador no permite apreciar el viraje.

(**) El compuesto toma directamente el color debido a la forma básica del indicador.

de centros básicos, de mayor fuerza que la amina valorante, que determinan el comportamiento de ésta como ácido.

4. VALORACIONES CONDUCTIMETRICAS.

Las investigaciones realizadas en este sentido tienen por objeto establecer el grado de aplicación de las técnicas conductimétricas a la titulación de cualquier catalizador heterogéneo de tipo ácido, con independencia de su acidez total, de su color, de su textura, etc.

Los resultados obtenidos en el caso de los compuestos A, A.2, A.5, B, C y todos los pertenecientes a las series G y H se recogen de modo esquemático en las figuras 86 a 99; la representación de la conductividad específica de los diferentes sistemas frente al álcali añadido (ml.) conduce a las curvas de valoración respectivas, de cuyos puntos de inflexión puede deducirse la fuerza ácida diferencial de los catalizadores en estudio.

La ordenación de los distintos compuestos según estas titulaciones acidimétricas coincide en líneas generales con las obtenidas mediante aplicación de los métodos precedentes (las discrepancias son del mismo orden, por ejemplo, que las obtenidas de un mismo catalizador en medio acuoso o no acuoso con indicadores ácido-base). Por cuanto el procedimiento es aplicable no sólo a los materiales marcadamente ácidos obtenidos con óxido de etileno -A, B y H-, sino también a los que poseen escasa acidez -por su método de preparación (catalizadores de la serie G, fosfato de aluminio comercial) o por la presencia de carbono en su superficie (compuestos A.2 y A.5)-, se dispone de una nueva técnica de valoración de sólidos ácidos cuya generalidad y facilidad de realización permite considerarla especialmente satisfactoria.

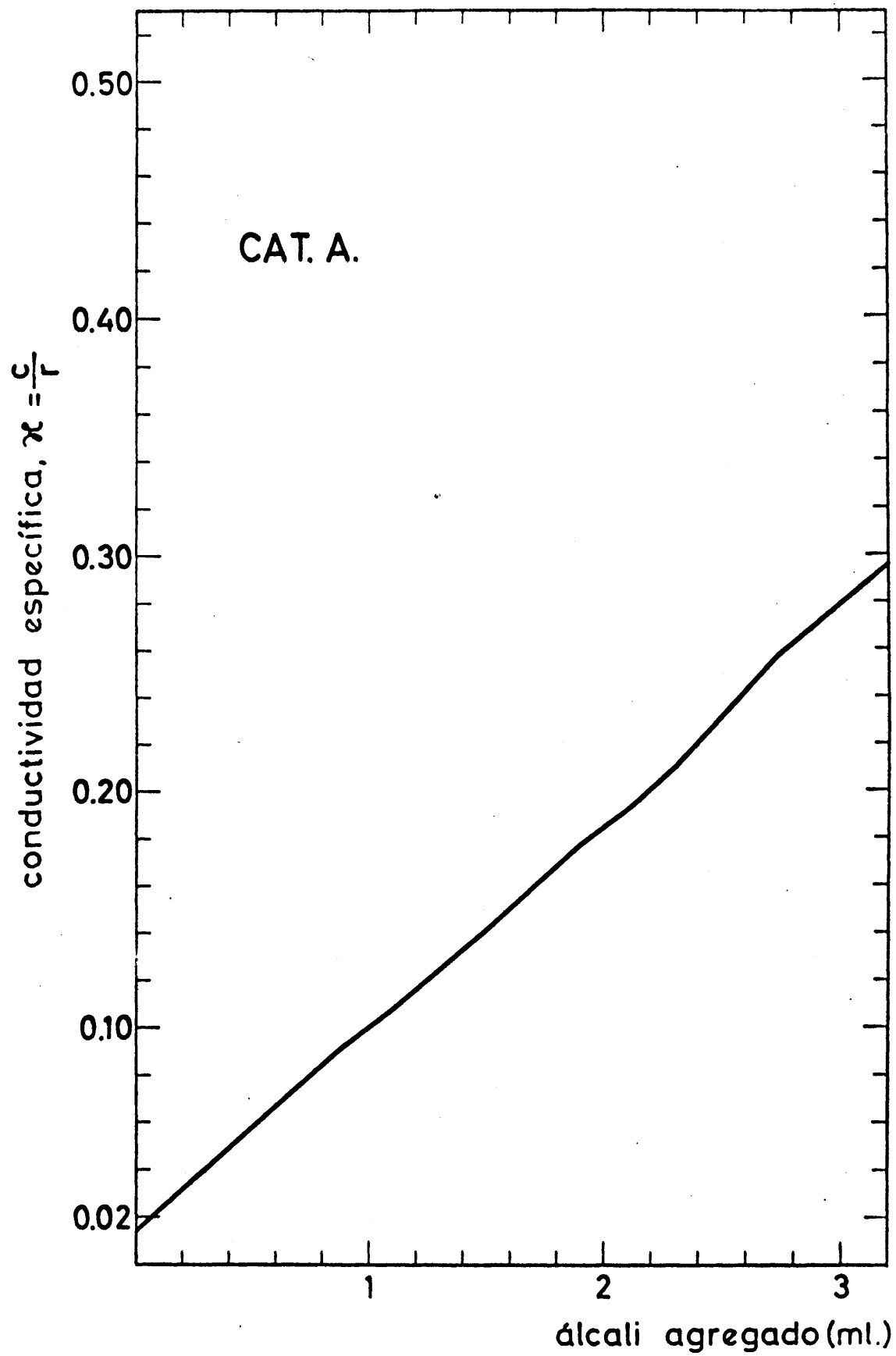


Figura 86

Valoración conductimétrica del catalizador A.

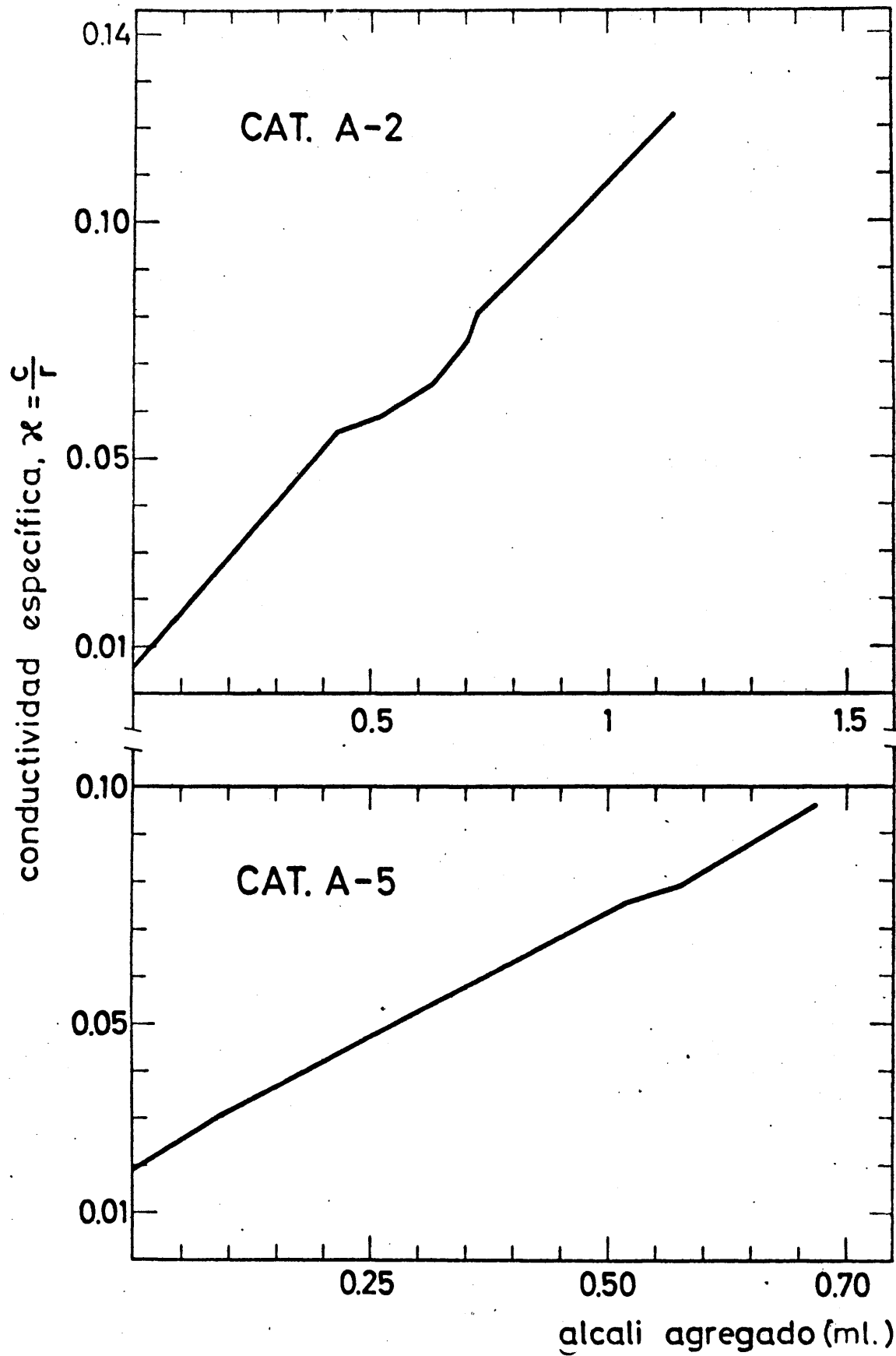


Figura 87

Valoración conductimétrica de los
catalizadores A.2 y A.5

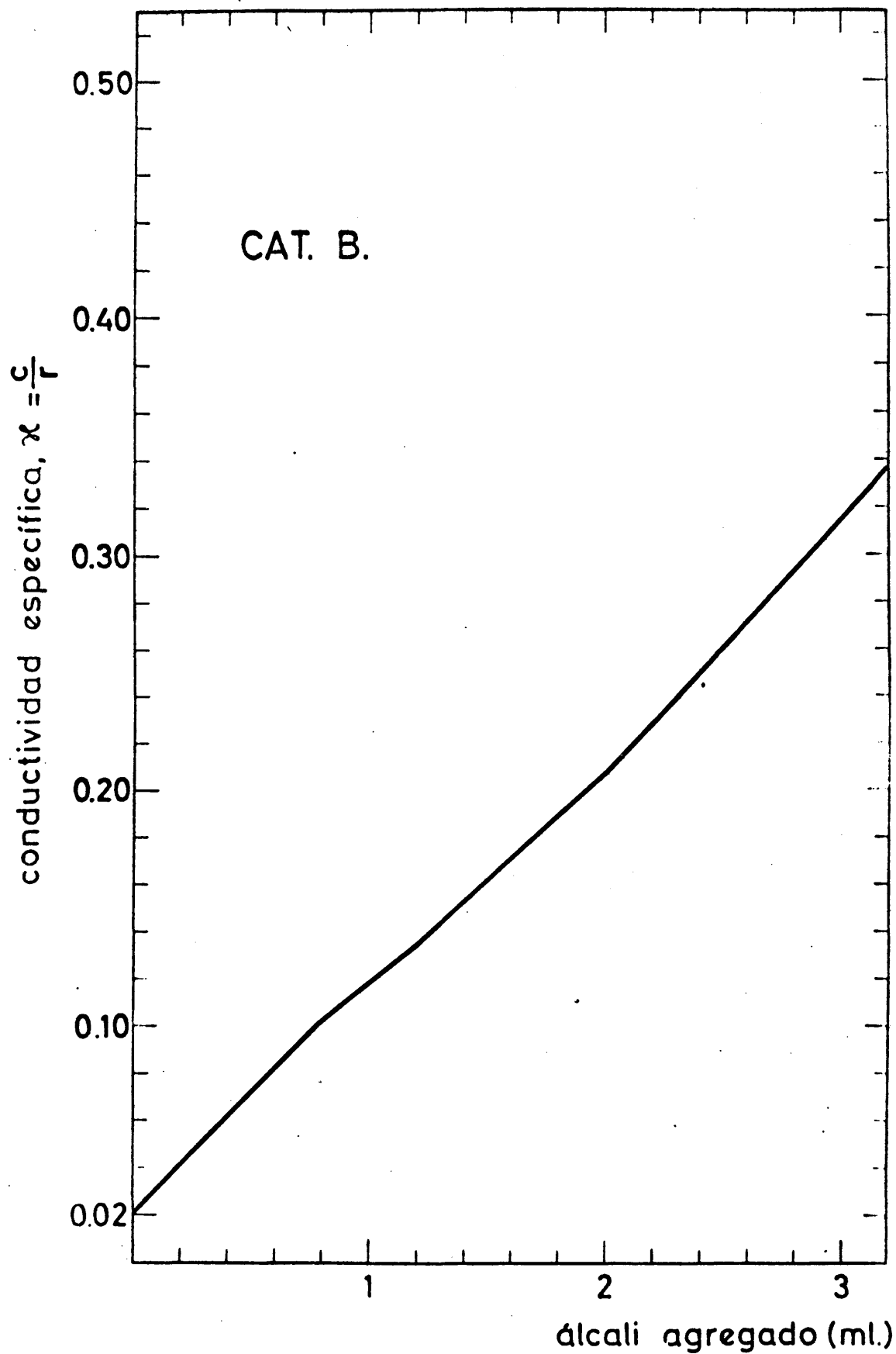


Figura 88
Valoración conductimétrica del catalizador B.

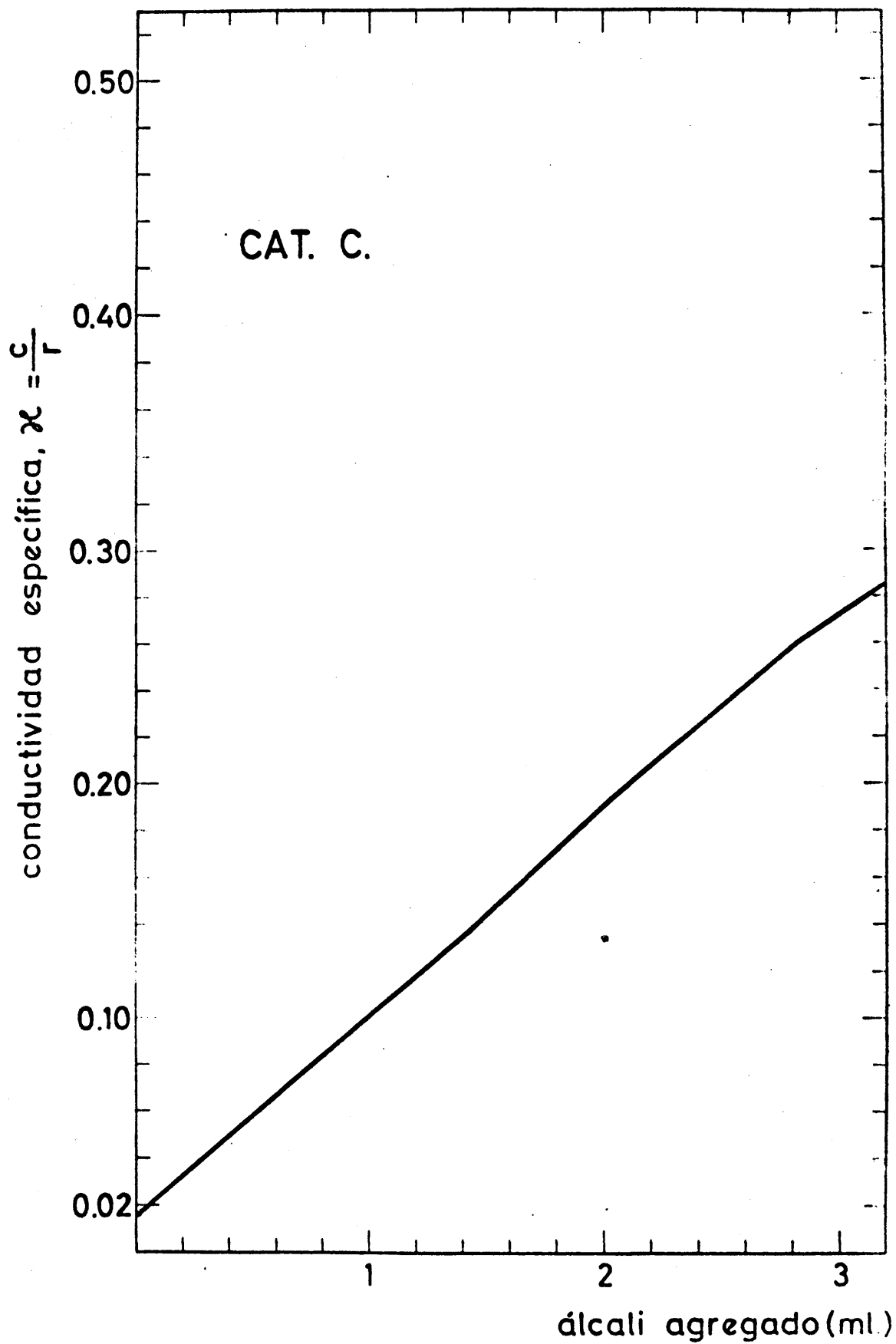


Figura 89
Valoración conductimétrica del catalizador C.

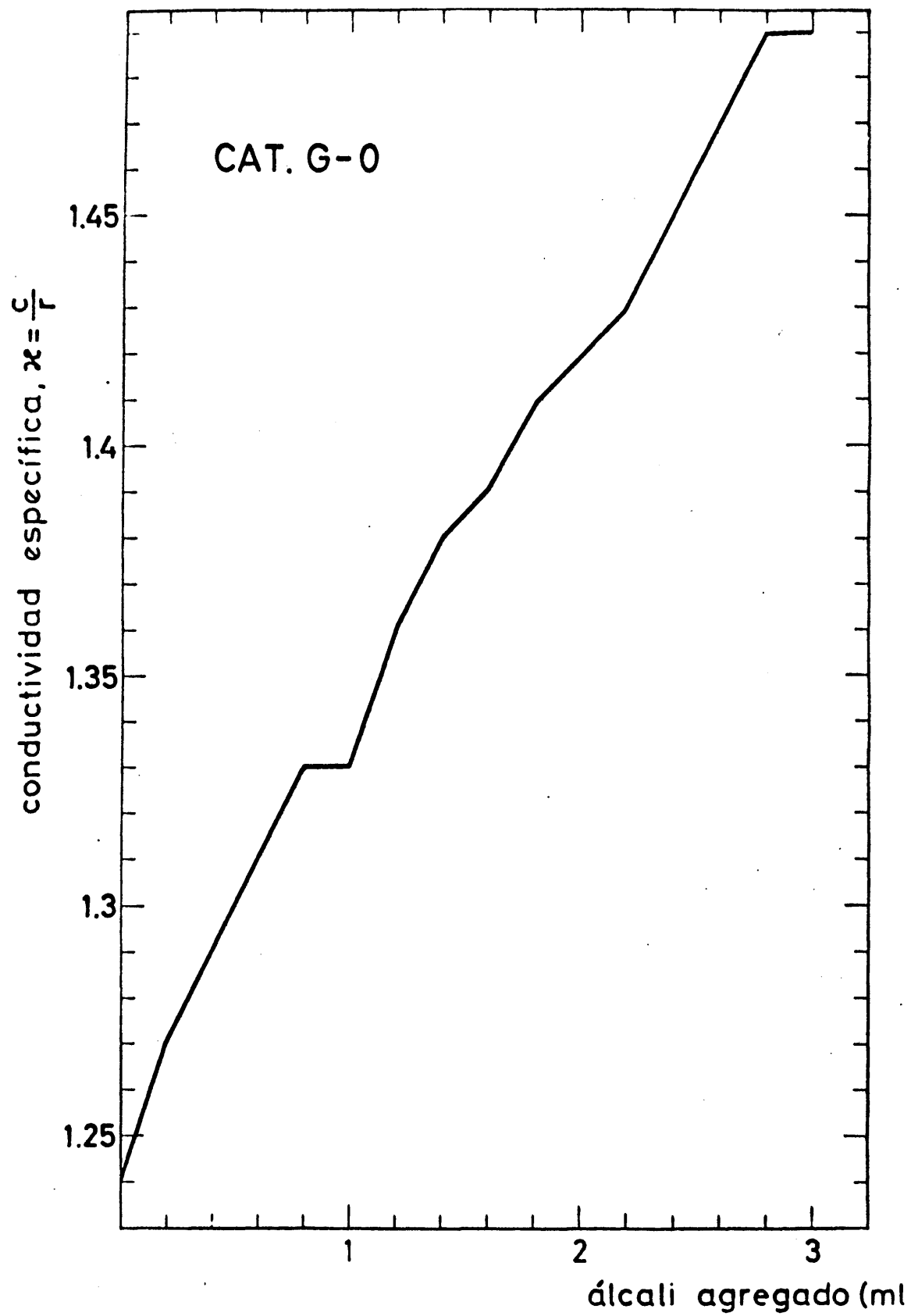


Figura 90
Valoración conductimétrica del catalizador G.0

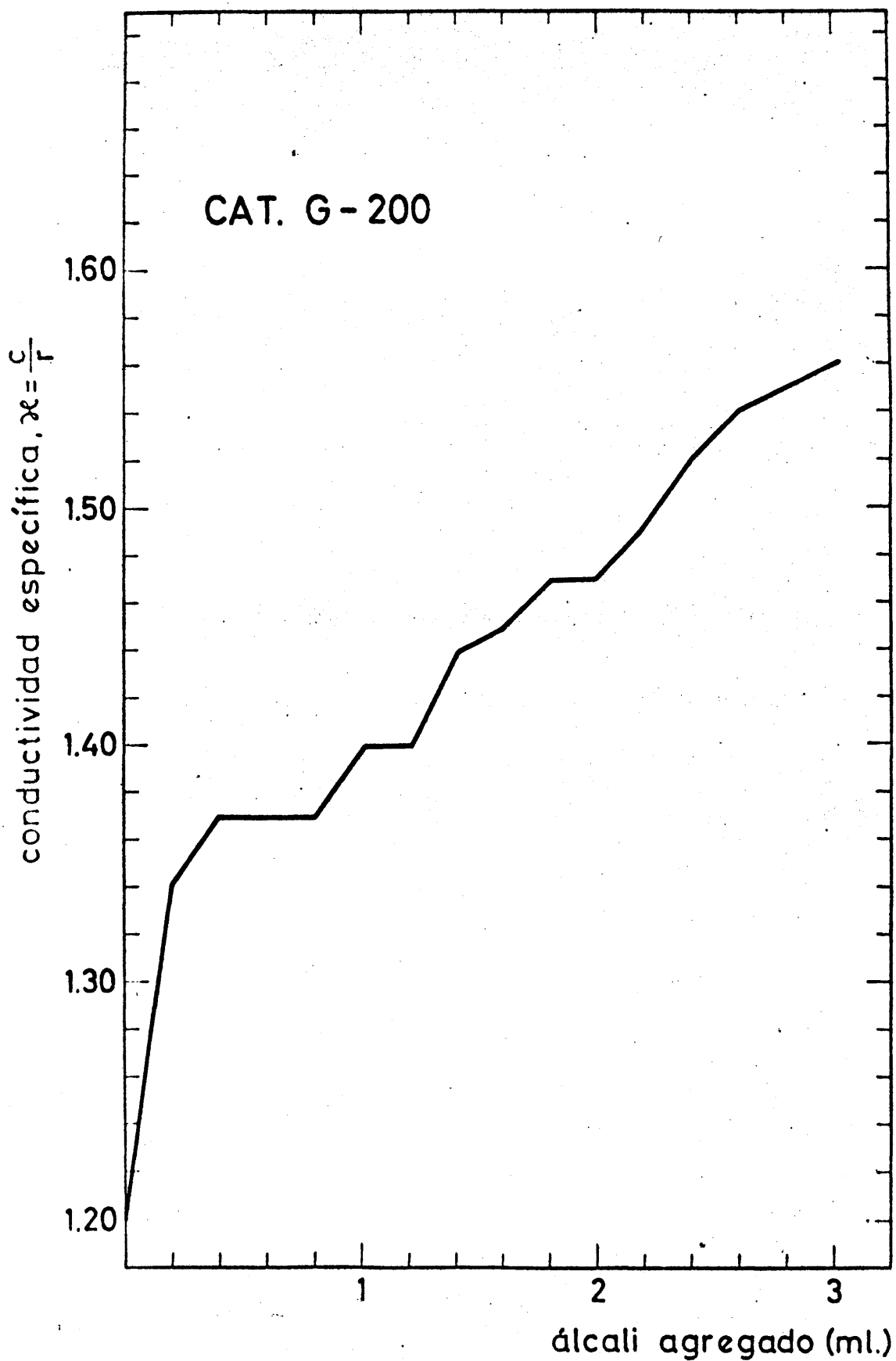


Figura 91

Valoración conductimétrica del catalizador G.200

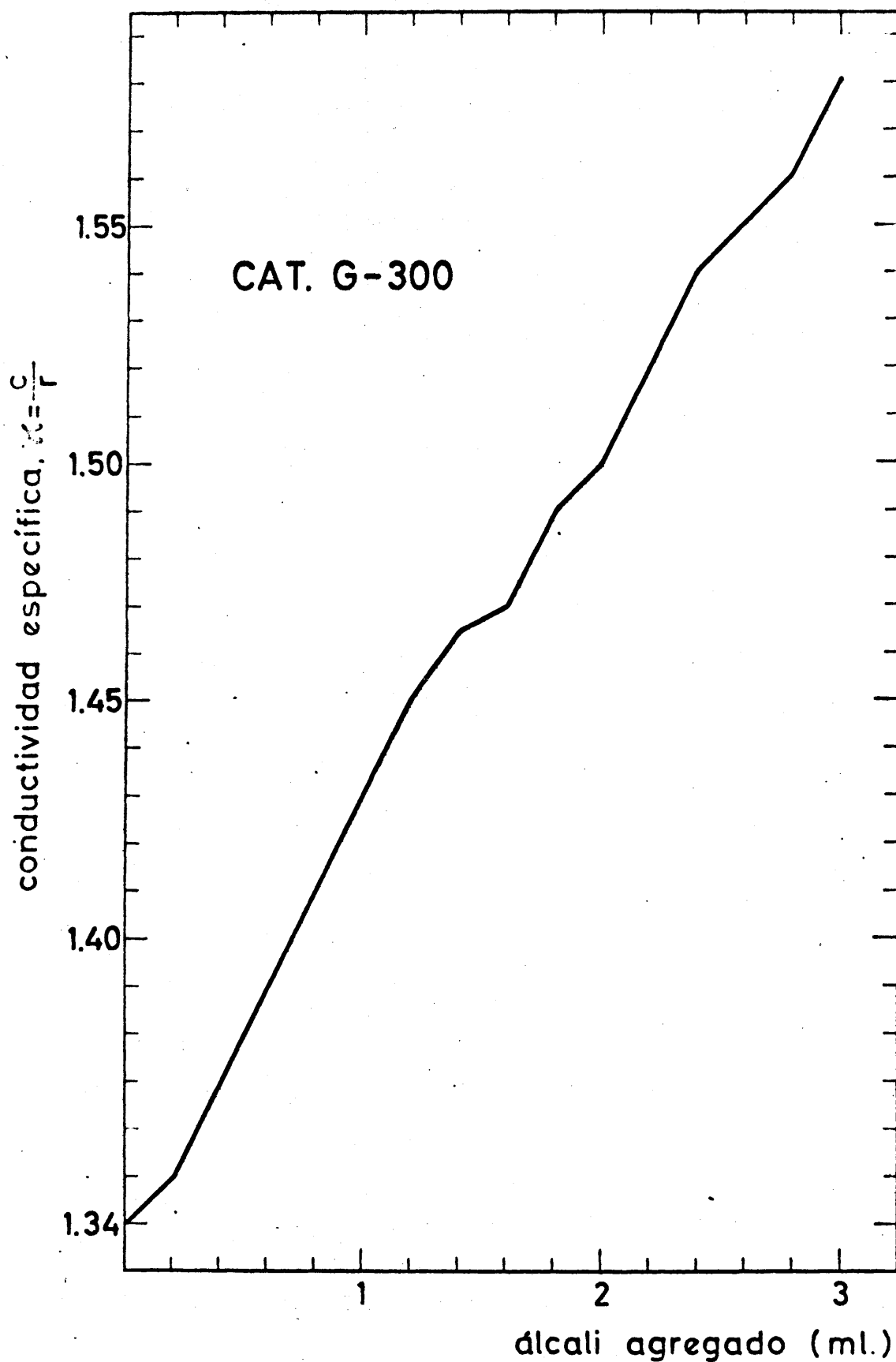


Figura 92

Valoración conductimétrica del catalizador G.300

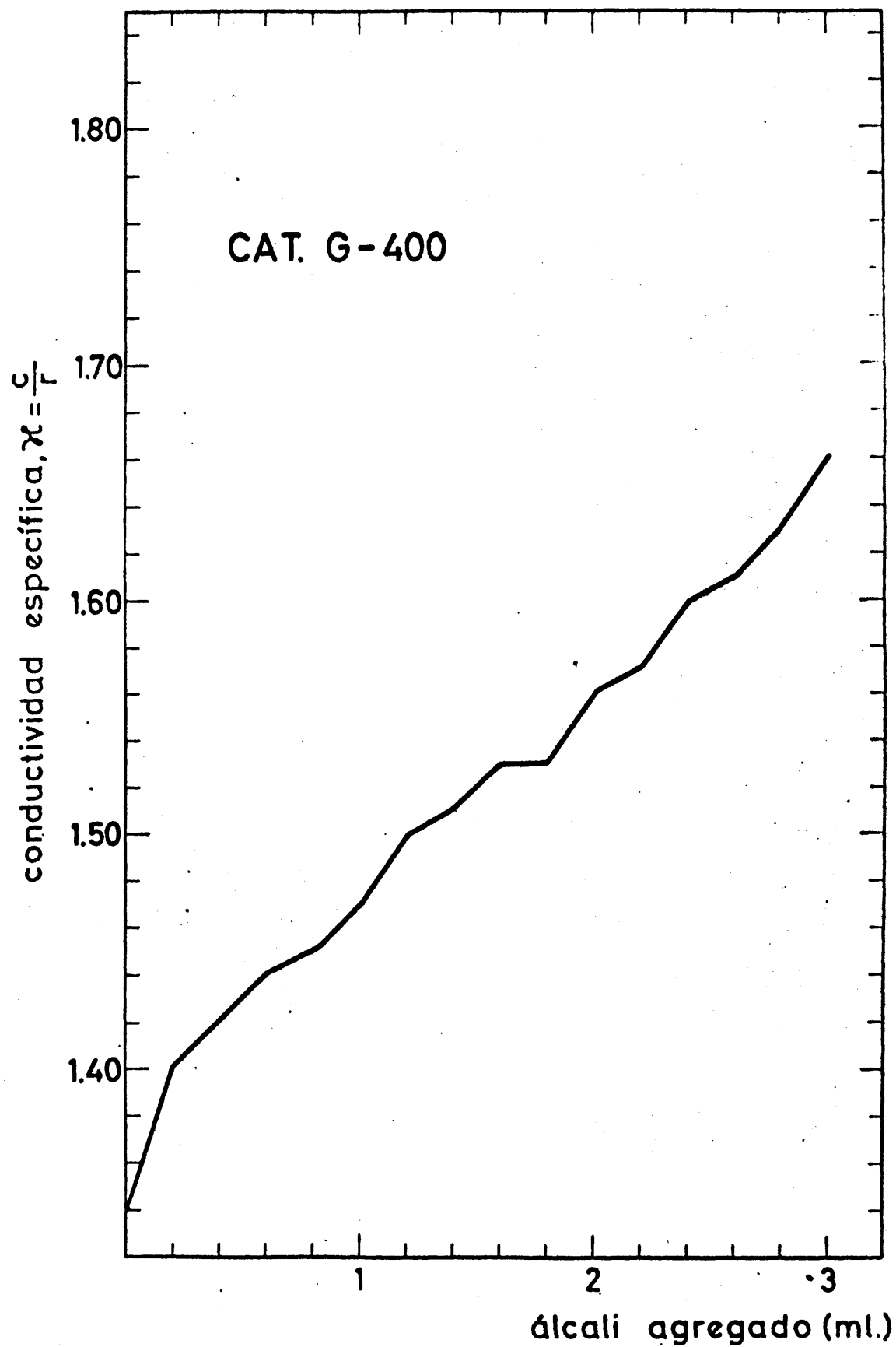


Figura 93
Valoración conductimétrica del catalizador G.400.

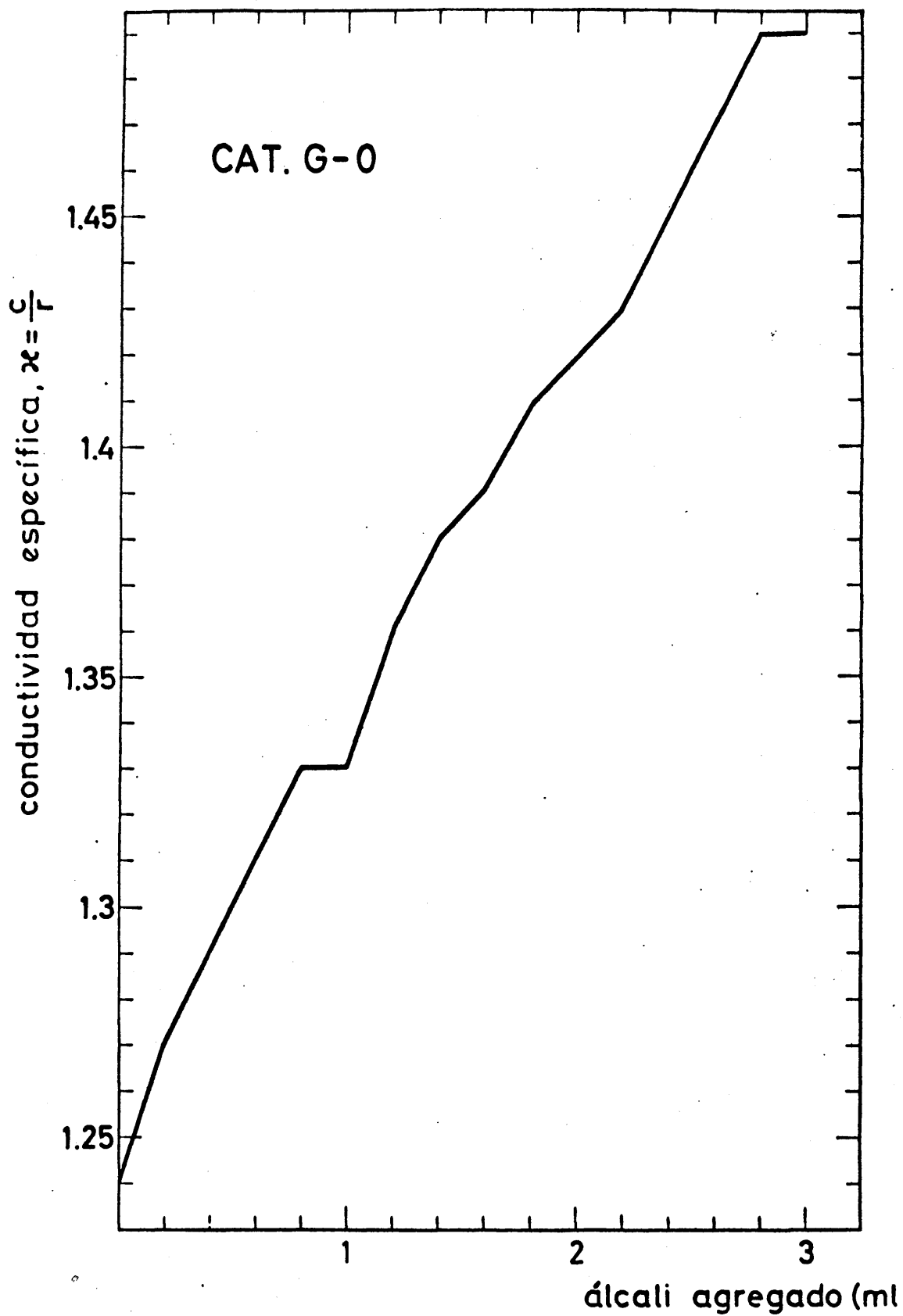


Figura 90

Valoración conductimétrica del catalizador G.0

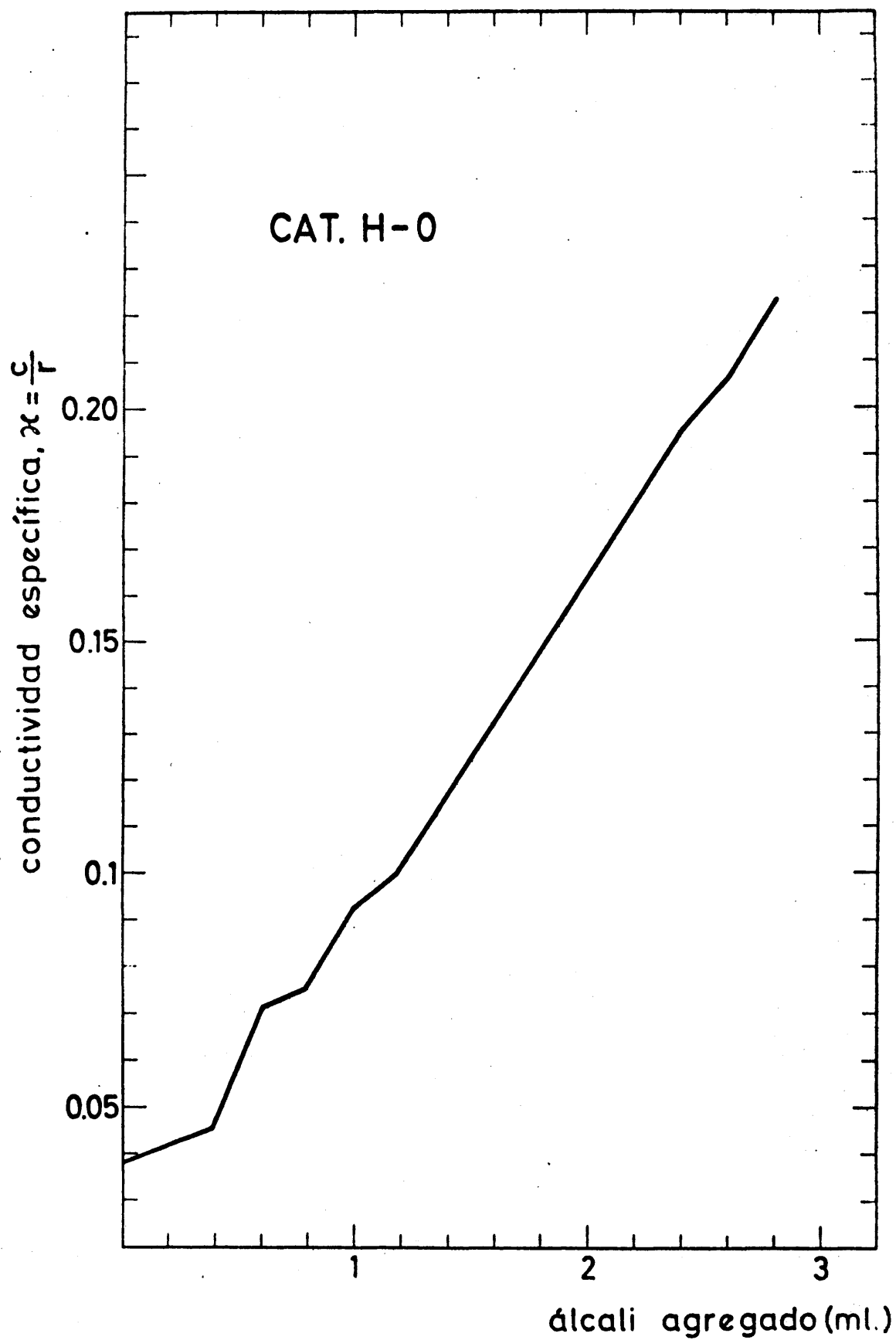


Figura 95

Valoración conductimétrica del catalizador H.0

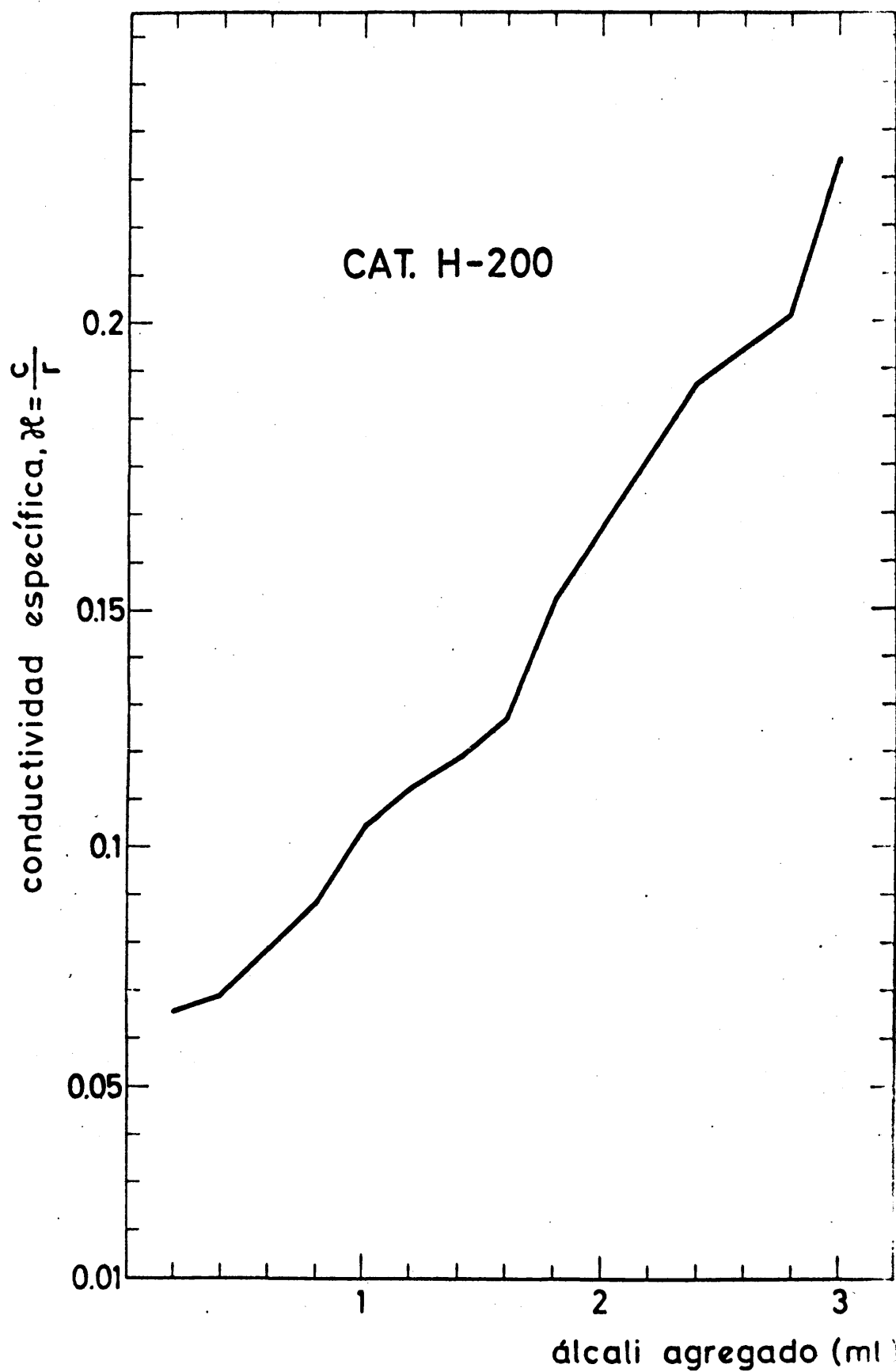


Figura 96

Valoración conductimétrica del catalizador H.200

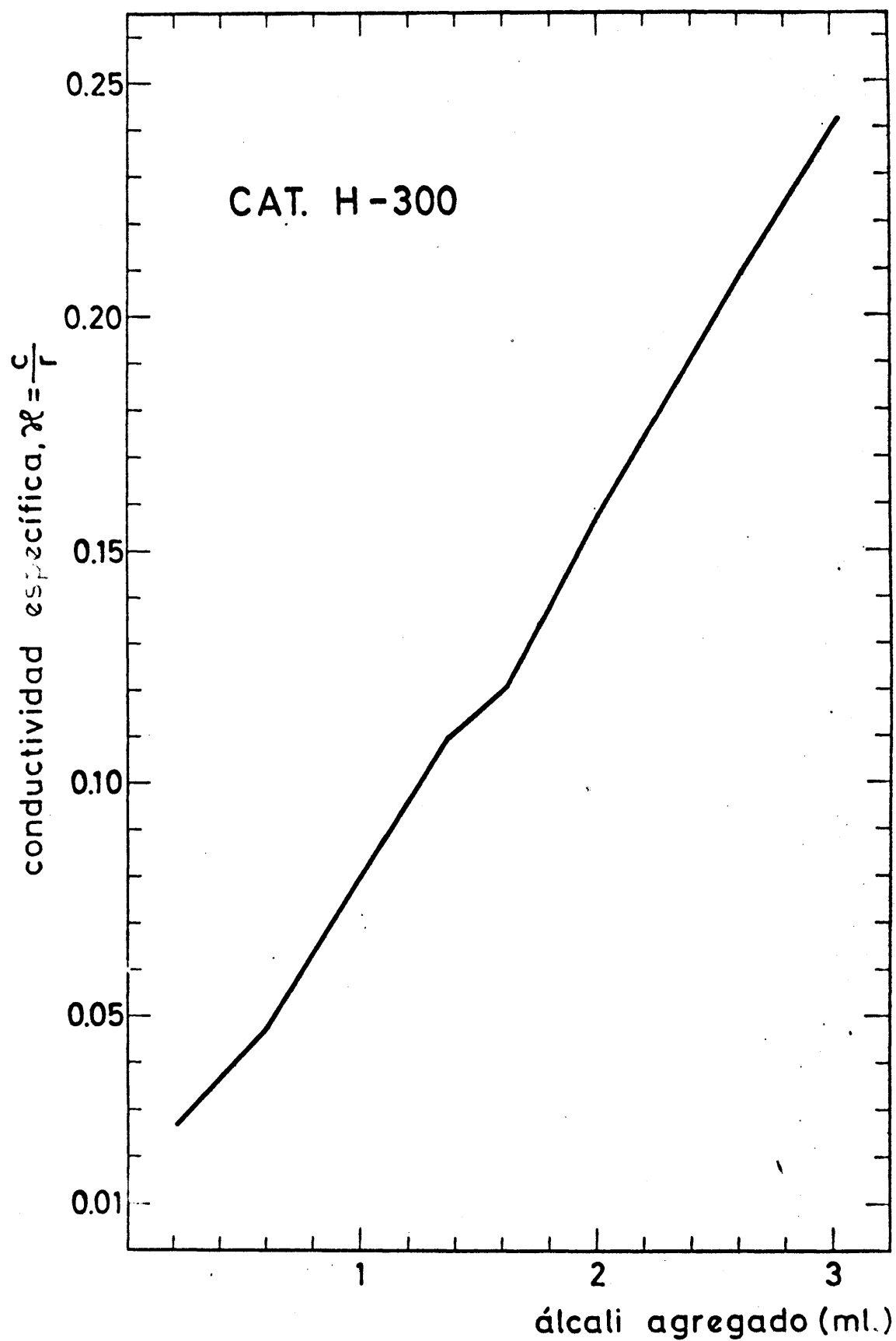


Figura 97

Valoración conductimétrica del catalizador H.300

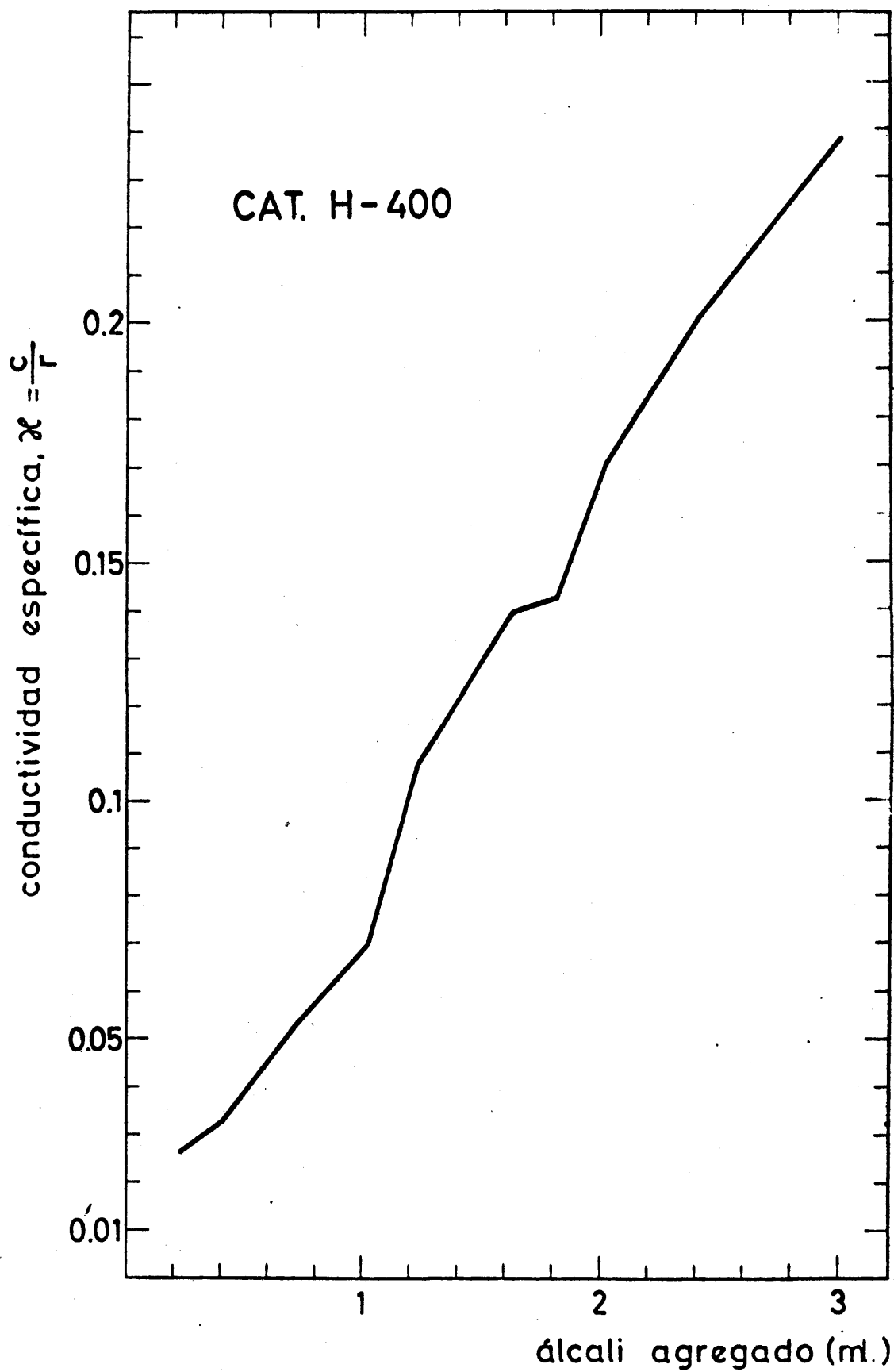


Figura 98

Valoración conductimétrica del catalizador H.400

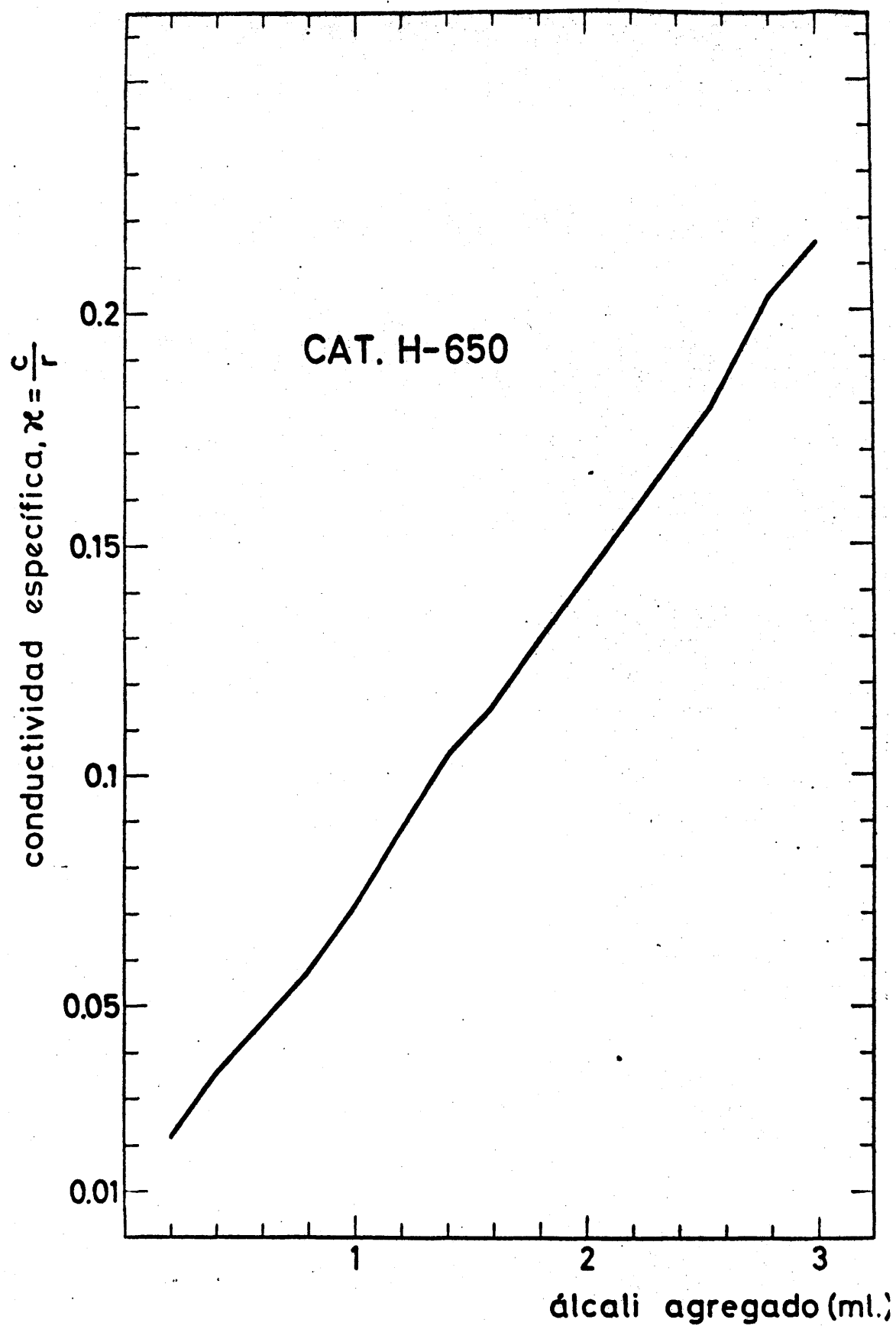


Figura 99

Valoración conductimétrica del catalizador H.650

V

ACTIVIDAD CATALITICA

V A.- INTRODUCCION

El concepto actividad catalítica de un material pue de definirse con base en muy distintos criterios pero, en todo caso, la especificidad de acción característica de los catalizadores exige establecerlo en relación íntima con cada uno de los procesos que son capaces de gobernar.

Una de las posibilidades que se ofrecen en este sentido consiste en evaluar la actividad como grado de conversión por unidad de masa o unidad de superficie del sistema catalítico. Así, Muller, Ponr y Regner (89), en un estudio sobre hidrogenación de dióxido de carbono a metano, refieren la actividad del níquel a la velocidad constante de transformación por gramo de muestra y metro cuadrado de catalizador, y Moss y Thomas (90) definen la del sistema plata/paladio -utilizado con la oxidación de etileno a dióxido de carbono- en función de la cantidad de éste formada por unidad de masa de catalizador. Criterios análogos había aplicado ya Ostwald (91) en la hidrólisis del acetato de metilo catalizada por ácidos.

Otra de las posibles alternativas implica considerar el tiempo necesario para alcanzar un grado de conversión establecido de antemano. Con esta base, Giner y Rissman (92) miden la actividad del níquel o de su boruro, en procesos de descomposición de ácido fórmico, determinando el tiempo requerido para conseguir el 50 por ciento de transformación a una temperatura prefijada. Haber y Greenwood (93), muy anteriormente ya habían unificado los dos criterios anteriores, proponiendo la introducción de un factor espacio/tiempo en la definición del "número de actividad", que representaría el volumen de producto formado por hora y por unidad de volumen del catalizador.

La actividad catalítica de un sistema se ha defini-

dó también con base en su naturaleza química. Remis (94), como consecuencia de una serie de investigaciones comparativas sobre el comportamiento de numerosos metales en procesos de oxidación-reducción, relaciona la acción de éstos con su afinidad para con el oxígeno y el hidrógeno, y Valley (95) define una constante de actividad (k) del catalizador mediante la expresión $dx/dt=k(a-x)(b-x/2)$, en la que a y b representan las concentraciones iniciales de hidrógeno y de oxígeno, respectivamente, y x el número de moles del primero, oxidadas en el instante t .

Razonando desde un punto de vista termodinámico, Dolch (96) ha calculado la actividad de distintos catalizadores mediante aplicación de la ecuación isocórica.

$$R_k = (C_v^n) / (C_w^n) = R \cdot C^A / RT$$

donde (C_v^n) y (C_w^n) simbolizan los productos de equilibrio de las sustancias reaccionantes y R el estado real de equilibrio.

La diversidad de criterios aplicables a la definición de actividad catalítica se torna aún más compleja si se considera la influencia decisiva que sobre ella ejercen la temperatura de reacción, las capacidades caloríficas de las sustancias que intervienen (97) y las desigualdades en la superficie del catalizador (98). Ello ha conducido a tipificar para cada reacción unas condiciones de experiencia y a valorar de acuerdo con las mismas unos índices de actividad que, si poseen escasa significación en sentido absoluto, permiten comparar los distintos posibles catalizadores de un determinado proceso.

1. MEDIDAS DE ACTIVIDAD DE LOS FOSFATOS.

Por cuanto, como se ha indicado en páginas precedentes, el concepto de *actividad catalítica* puede definirse con base en muy distintos criterios, la eficacia de los catalizadores de craqueo se ha evaluado según dos tipos de métodos. En los primeros, de carácter indirecto, la actividad se relaciona con la estructura y la textura del material mediante la adsorción selectiva de hidrocarburos aromáticos contenidos en mezclas normalizadas (99), la humidificación con alcohol isopropílico (100) o la desalquilación de compuestos bencénicos fuertemente sustituidos (101). La segunda alternativa -ensayos directos de craqueo- gira en torno al método "CAT-A" introducido en 1944 por Alexander y Shimp (102), o a alguna de sus variantes posteriores (103). Con su concurso se ha podido relacionar (104 a 112) la actividad de numerosos compuestos naturales ó de síntesis -montmorillonitas, zeolitas, mordenitas, alúminas, aluminosilicatos- utilizados en el craqueo, con su naturaleza, superficie específica, acidez y características porosas.

En nuestras investigaciones sobre actividad catalítica de los fosfatos de aluminio se han adoptado el procedimiento "CAT-A" convencional y una de sus posibles variantes en microescala; la aplicación de métodos gas-cromatográficos al análisis de productos -en lugar de los densitométricos que se describen en el método original- ha hecho aconsejable utilizar p-cimeno en lugar de la carga tipo -un gas-oil normalizado-, porque los productos de craqueo de aquél, propileno y tolueno, son fácilmente separables por cromatografía en fase gaseosa.

La actividad de todos los catalizadores ensayados se expresa como tanto por ciento de tolueno en la masa líquida resultante del proceso.

V. B METODOLOGIA EXPERIMENTAL

1. OPERACIONES DE CRAQUEO EN MACROESCALA.

Dispositivo experimental

El sistema de hornos de craqueo utilizado es, en líneas generales, el "CAT-A" típico, constituido según las directrices de Alexander y Shimp (102) y modificado de acuerdo con las exigencias de nuestro proceso.

El esquema general del aparato se representa en la figura 100; sus partes principales se describen a continuación.

a) Bureta de carga

Tiene una capacidad de 50 ml, está graduada en décimas de mililitro y va rodeada de una camisa de agua. En su parte superior se conecta a una conducción de nitrógeno; por la tubuladura, que termina en un cono normalizado B-14, se introduce el material que ha de someterse a craqueo. La entrada, en forma de embudo, penetra hasta el comienzo de la graduación; esto permite que el líquido introducido no contamine la conducción de nitrógeno.

En su parte inferior existe una conexión capilar a la que van unidas dos llaves. La I permite el enrascado del líquido en la bureta, mientras que la J va conectada a la entrada del horno de craqueo.

b) Estabilizadores de presión

Están constituidos por tres borboteadores de mercurio de 13 mm de diámetro exterior y 20 cm de longitud. Cada uno

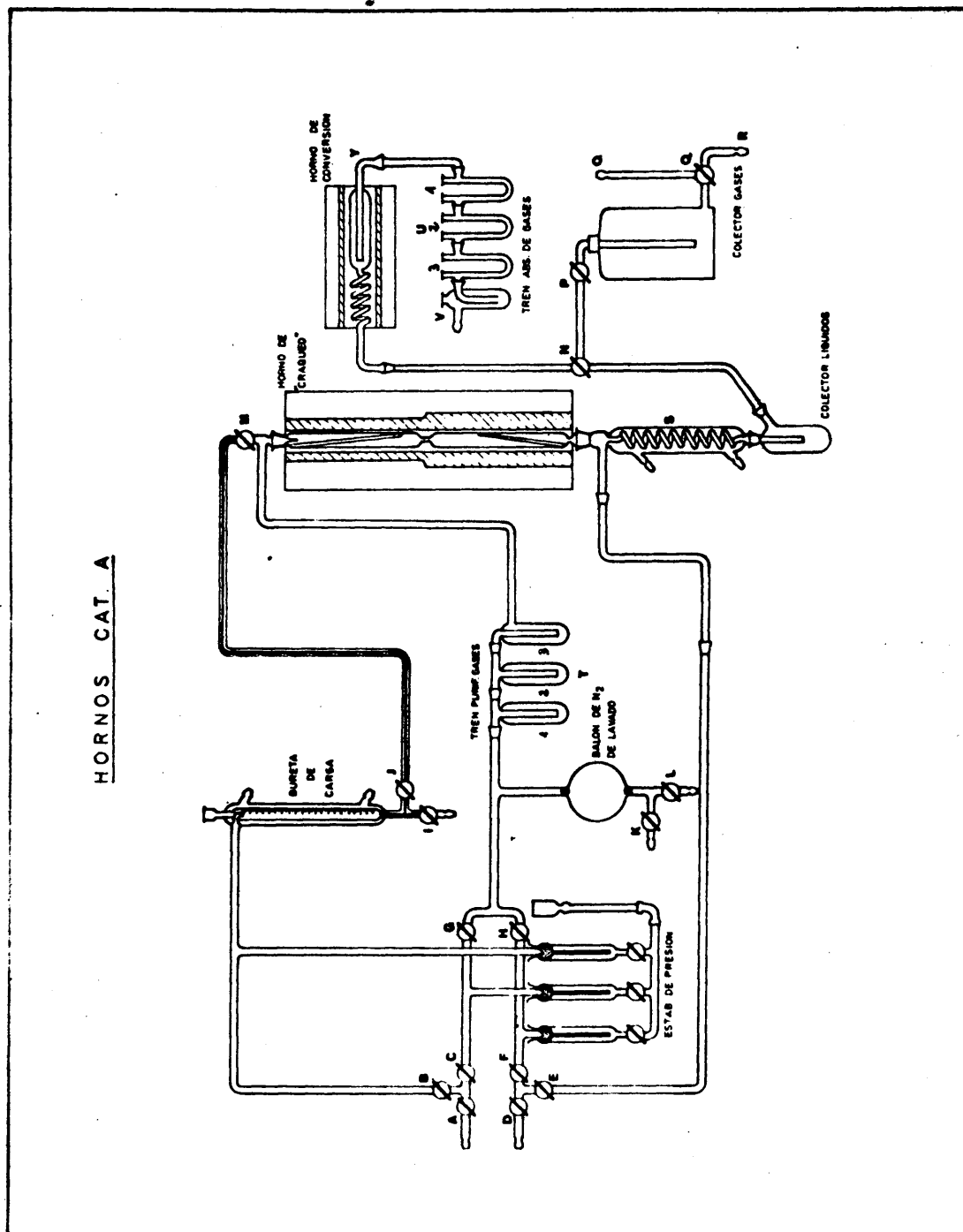


Figura 100
Sistema de hornos de craqueo tipo "CAT-A".

de ellos va provisto de una entrada capilar de gases; la llave de su parte inferior permite variar la altura del mercurio, sin más que desplazar en sentido conveniente el recipiente apropiado, X, conectado a los estabilizadores mediante un tubo de caucho. A fin de evitar la proyección de mercurio fuera de los estabilizadores, si por alguna causa crece el flujo gaseoso, la boca de los estabilizadores se cubre con lana de vidrio.

Sirviéndonos del conjunto de seis llaves A, B, C, D, E y F, se introducen los dos gases, cuya presión se desea estabilizar, en el sistema de los hornos. Estos dos gases, aire y nitrógeno, proceden de sendas balas conectadas al sistema de llaves, como se indica en el gráfico.

c) Balón de nitrógeno de lavado

Está constituido por un matraz de vidrio Pyrex de un litro de capacidad, en cuyas partes superior e inferior existen dos válvulas de flotación. La primera previene el paso, al sistema de hornos, del líquido que llena el matraz; la segunda, por el contrario, permite la salida a la atmósfera del gas que llena el sistema. Por otra parte, el citado balón se conecta por su parte inferior a dos llaves, K y L, dispuestas en ángulo de 90° y que terminan en las correspondientes conexiones para tubos de goma. Mediante este sistema de llaves se introduce en el balón el líquido encargado de desplazar el gas del recipiente.

El matraz de lavado se conecta por su parte superior a la línea de estabilización y al horno de craqueo, a través del respectivo tren de purificación.

d) Borbotadores purificadores del aire de combustión

Entre el balón de nitrógeno de lavado y la parte superior del tubo de reacción del horno de craqueo se intercala el sistema purificador -retención del dióxido de carbono-

del aire destinado a la combustión del carbón depositado sobre el catalizador.

Está formado por tres borboteadores de vidrio unidos mediante conos esmerilados B-10, lo que permite, con facilidad, su desmontado y limpieza. El central se llena con solución saturada de hidróxido sódico o potásico; el de la izquierda vacío e invertido respecto de los restantes previene la proyección de álcali en la línea; por último, el tercero de los citados se rellena de algodón o lana de vidrio para retener las gotas de álcali que pudiera arrastrar el aire exento de gas carbónico.

e) Botella colectora de gases de craqueo

La utilización de la cromatografía de gases como técnica analítica de los gases ha exigido modificar este sistema con relación al diseño original de Alexander y Shimp (102) destinado al análisis de los gases de salida por determinación de sus densidades.

La botella colectora está constituida por un recipiente de vidrio de paredes gruesas, de unos cinco litros de capacidad. Por su parte superior va conectado a una llave de tres vías, P, que permite la entrada del gas y la posterior toma de muestras para análisis. En la inferior posee una tubuladura con una llave de tres vías, O, una de cuyas ramas está conectada a un tubo de enrastre a la presión atmosférica, Q, y la otra permite el vaciado del recipiente.

f) Tubo de reacción

Está formado por un tubo de vidrio Pyrex de 25 mm de diámetro interior, dividido en dos partes mediante una estrangulación: la superior, de 32'5 cm de longitud, se llena de trozos de cuarzo o vidrio Pyrex, y actúa de vaporizador y precalentador del líquido a craquear. Como puede verse en el

esquema general, va conectada mediante un tubo de vidrio de 0'8 cm, al tren de purificación de gases y, por otra parte, a través de la llave M, a un tubo capilar que lo comunica con la bureta de carga.

La parte inferior de este tubo tiene una longitud de 51'5 cm y está destinada al catalizador; mediante un cono esmerilado B-14 que posee en su parte inferior -fuera ya del horno- va conectada al sistema de condensación de productos líquidos de craqueo.

La temperatura de ambas zonas del reactor se determinan mediante los correspondientes termopares, alojados en sendos pequeños tubos de vidrio soldados en su parte interior.

g) Horno de craqueo

Consta de dos partes cilíndricas de acero, roscadas entre sí. La superior consiste en un tubo de 32 mm de diámetro interno, 76 mm externo y 62 cm de longitud.

El tubo inferior presenta una perforación longitudinal de 36 cm, donde se aloja un par termoeléctrico.

Los núcleos metálicos van rodeados de un refractario cilíndrico en el que se alojan las resistencias de calefacción -de "nichrome", 0'5 mm de diámetro, para hornos cerrados-. El horno va sujeto por dos abrazaderas metálicas a un cilindro de uralita de 23'5 cm de diámetro exterior, cerrado en sus extremos mediante dos piezas de acero inoxidable provistas de sendos apéndices metálicos que permiten la sujeción del conjunto al soporte metálico de todo el sistema.

El espacio que queda libre entre la parte metálica y la uralita, se rellena de polvo de amianto. Como éste suele llevar cal, que retiene bastante humedad, es imprescindible que las resistencias de calefacción no estén en contacto directo con el amianto; el material cerámico que las cu-

bre, proporciona un aislamiento suficiente.

h) Colector de productos líquidos

Está formado por un refrigerante tipo West (representado por S en el esquema general del aparato) de 40 cm de longitud. En su parte inferior va unido mediante un cono normalizado B-14 a un recipiente colector de 30 cm de longitud y 75-100 ml de capacidad, sumergido en un vaso Dewar. La tubuladura lateral del colector asegura su conexión al recipiente de recogida de gases o al horno de conversión a través de la llave de tres vías, N.

i) Tubo y horno de conversión

La determinación cuantitativa del carbón depositado sobre el catalizador después de una experiencia de craqueo exige convertir totalmente dicho material en dióxido de carbono, por combustión en aire u oxígeno. Ello es realizable en el tubo y horno de conversión, el primero de los cuales está constituido por un cilindro de vidrio de 25 mm de diámetro, terminado en una espiral de vidrio que actúa de precalentador. El otro extremo va conectado al tren de absorción de anhídrido carbónico; el tubo de combustión va equipado con el par termoeléctrico correspondiente.

El horno de conversión está constituido por un núcleo cilíndrico de acero, de 32 mm de diámetro interno, 38 mm de exterior y 38 cm de longitud, rodeado de un refractario cerámico en el que se aloja la resistencia de "Nichrome" -dispuesta asimismo en espiral- con una intensidad máxima de 10 amperios a 220 vts. La intensidad -y, por consiguiente la potencia- se regula con un "Variac" que permite variaciones de potencial entre 0 y 220 voltios.

El circuito dispone de sus correspondientes voltímetro y amperímetro; el horno va recubierto por un revestimien-

to de uralita, semejante al citado en el horno de craqueo.

j) Tren de absorción de anhídrido carbónico

Está formado por cinco recipientes de absorción en forma de U y ensamblados mediante conos esmerilados B-10. Los dos primeros, conectados al tubo de conversión, están rellenos de un agente desecante (se han utilizado con éxito cloruro cálcico, pentóxido de fósforo y gel de sílice); los tres restantes contienen ascarita o cal sodada como absorbentes del gas carbónico. La fijación cuantitativa de éste, se comprueba en un recipiente conteniendo solución saturada de hidróxido sódico (o potásico), conectado al extremo del tren de absorción.

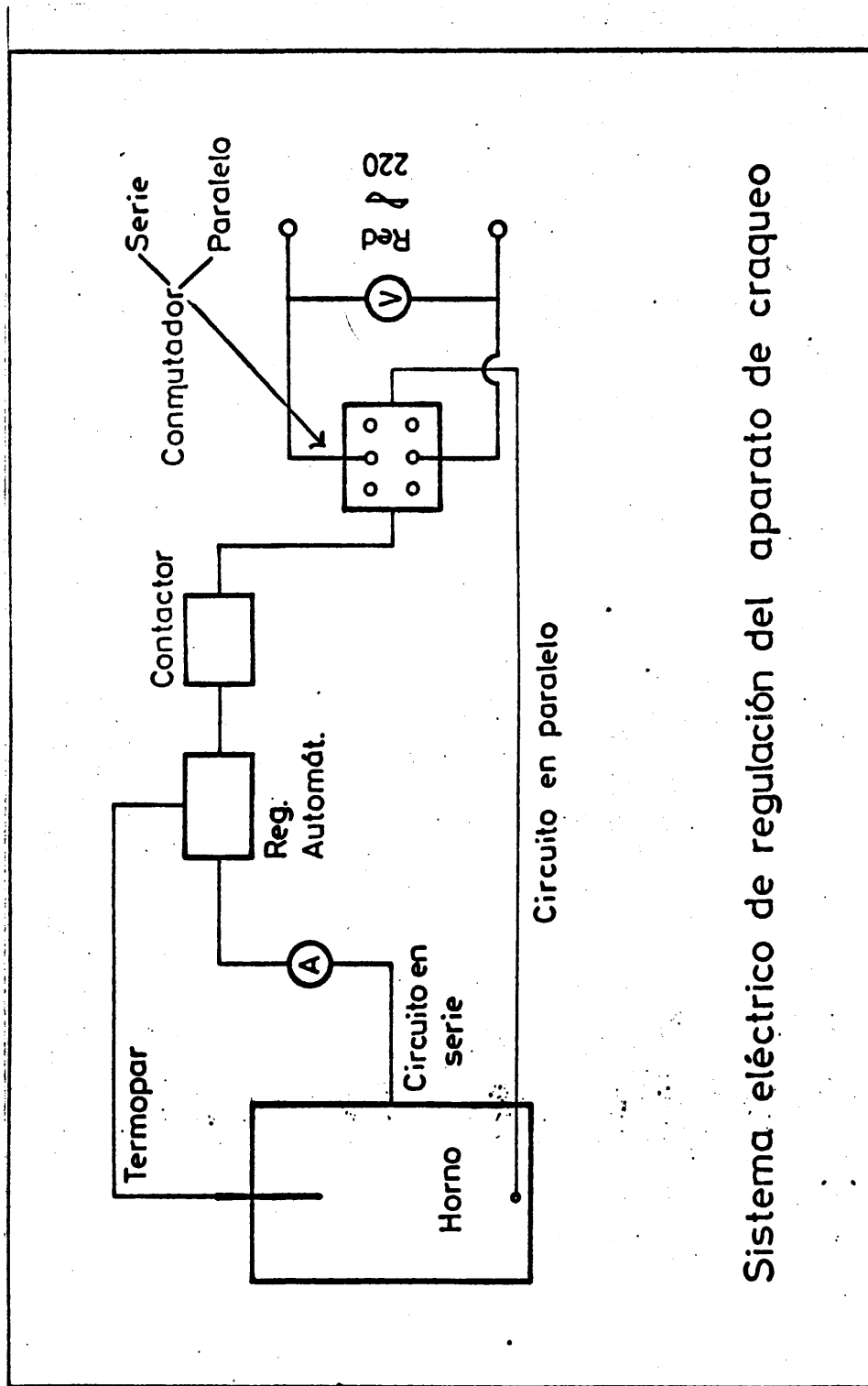
k) Circuito eléctrico de regulación del horno de craqueo

El sistema eléctrico de regulación del horno de craqueo ha sido totalmente diseñado y construido por nosotros.

El sistema está provisto de un conmutador serie-paralelo -figura 101- con indicación luminosa de ambas posiciones. La conexión en serie se utiliza para la calefacción que denominamos lenta o de régimen del horno; para una calefacción rápida (por ejemplo, al comienzo del craqueo, en que la evaporación del líquido provoca un fuerte descenso de la temperatura) se conmuta a la posición paralelo, con lo que el aumento de la intensidad a 30 amperios -a 220 voltios- compensa rápidamente la absorción de calor.

El horno posee siete conexiones exteriores dispuestas de modo que sea factible el cambio serie-paralelo.

El circuito eléctrico regulador de la temperatura dispone de un aparato automático "Herón", modelo H-K/48 con escala termométrica entre 20 y 1200°C.



Sistema eléctrico de regulación del aparato de craqueo

Figura 101

El regulador presenta las siguientes características

i) Maniobra.- Voltaje aproximado: 220 voltios

Voltaje máximo +10%

Voltaje mínimo -20%

I ~ 0'4 A, 50 Hz

ii) Carga.- Voltaje máximo ≈ 500 vts

Intensidad máxima ≈ 48 A

La conexión del regulador de la línea se efectúa mediante un contactor CH-I de 16 amperios y 500 voltios.

El circuito va provisto de un interruptor general con su correspondiente indicador y sendos interruptores para el regulador automático, el horno de craqueo y el horno de conversión. Estos interruptores, asimismo de diseño y construcción propias, poseen en su palanca de acción un piloto rojo indicador de la apertura o cierre del circuito.

Todos los elementos indicadores van provistos del correspondiente fusible.

El montaje se completa con dos voltímetros cuya escala abarca los 0-220 voltios, dos amperímetros de 0 a 30 amperios y dos pirómetros de la casa "Nar", con escala entre 0 y 1000°C, que miden la temperatura del precalentador y del núcleo metálico del horno de craqueo.

El conjunto regulador de temperatura de los hornos de craqueo y de conversión va montado en un panel de metacrilato de metilo.

Método operatorio.

Como ejemplo del método experimental seguido, se describe una medida de actividad llevada a cabo con el catalizador A. El compuesto, en pastillas de 5mm de diámetro y 2.2mm de altura, se seca en estufa a 110°C, durante 3 horas, para eliminar la mayor parte de la humedad que posee; se pesan pos

teriormente 80 g del mismo y se introducen en el reactor (su altura aproximada en él es de 50cm). El precalentador del mismo se rellena de anillos cilíndricos de vidrio Pyrex -8mm de diámetro y 8mm de altura-, el sistema se introduce en el horno y los termopares se disponen en la posición correcta. En la bureta de carga se sitúan 35ml de p-cimeno -el enrase se realiza con la llave I- y se cierra su parte superior con un tapón de vidrio normalizado que se mantiene en ella hasta el comienzo de la operación. Se rellena el tren de purificación de gases y se conectan sus terminales A y D a las botellas de nitrógeno y de aire, respectivamente.

Para poner en funcionamiento el circuito eléctrico, se conecta el interruptor general, se dispone el conmutador serie-paralelo en la posición de "serie" y se conectan asimismo los interruptores que cierran el circuito del horno de craqueo y del regulador automático de temperatura; el mando de regulación de éste se sitúa en la posición correspondiente a 200°C (las lecturas del voltímetro y del amperímetro son, en este momento, de 220 V y 14 A, respectivamente). En pocos minutos la temperatura alcanza los 200°C en el horno y los 210°C en el precalentador; en estas condiciones y con objeto de eliminar las últimas trazas de agua que contiene el catalizador, se hace pasar una corriente de aire seco por el mismo -regulando su caudal mediante el nivel X- para lo cual las llaves D, F y H deben permanecer abiertas, las E, K, L, M cerradas, y las N, P y Q deben permitir la salida a la atmósfera del aire húmedo. El agua que se arrastra condensa en el refrigerante S y se recoge en el colector de líquidos; el proceso de secado se da por concluido cuando deja de apreciarse condensación.

Antes de iniciar el craqueo, la temperatura del reactor se deja ascender a 450-460°C, situando el índice del regulador automático en la posición conveniente. Mientras se alcanza dicho valor, el reactor se purga con nitrógeno y se mantiene en lo sucesivo en atmósfera de este gas; para ello,

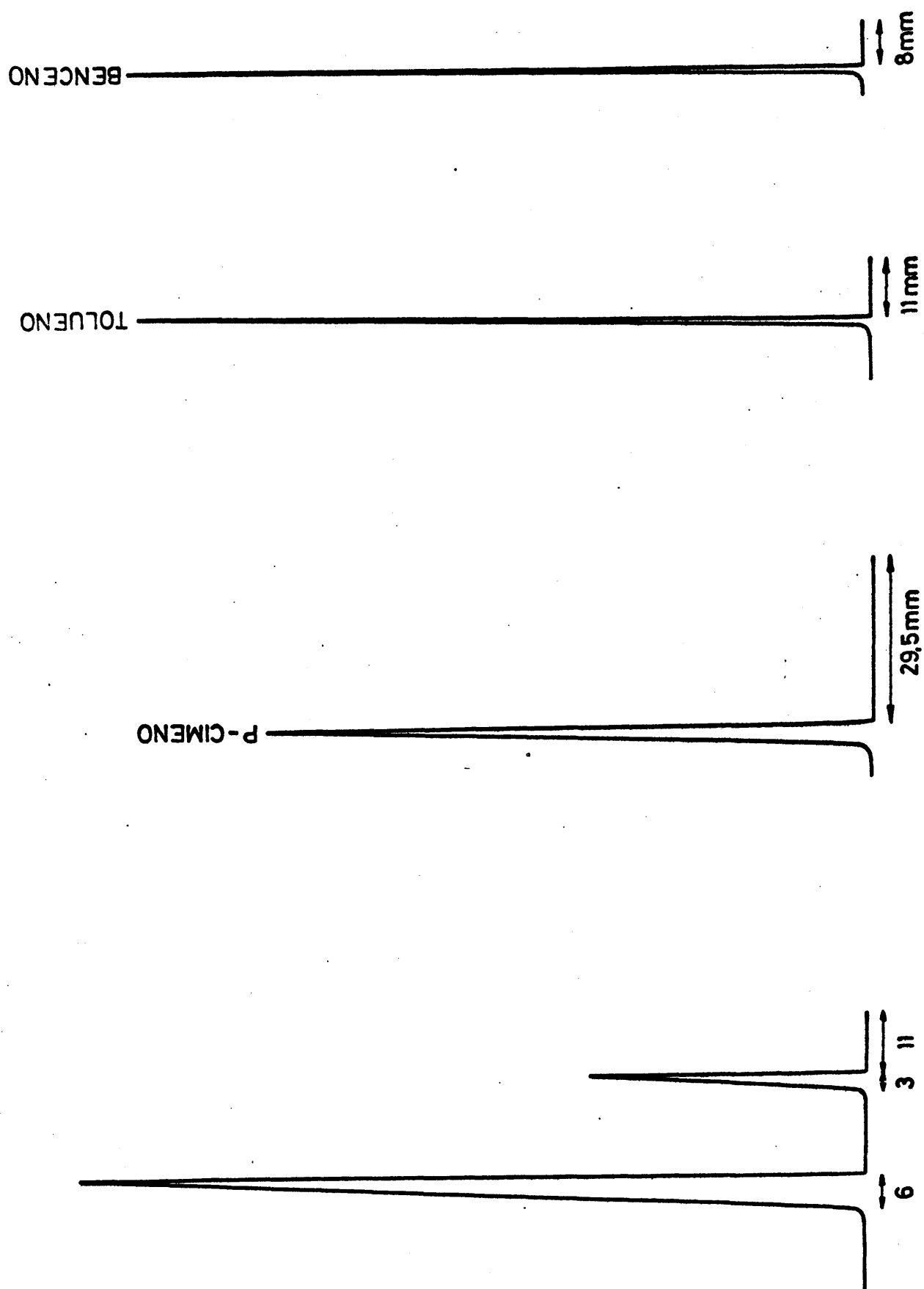


Figura 102. Determinación gas-cromatográfica de la actividad catalítica

se abren las llaves A, C, G, E, F y H, se cierran las B, D, K, L y M y las N, P y Q se disponen de modo que el nitrógeno salga a la atmósfera a través del colector de gases. Cuando se alcanza la temperatura de trabajo se cierran las llaves F y H, y se abren las B, J y M; de este modo la presión de nitrógeno provoca el flujo del p-cimeno que llena la bureta de carga, cuyo caudal se regula a 5 ± 0.3 ml por minuto con ayuda de los estabilizadores de presión. La duración del craqueo es, según las condiciones impuestas, de 7 minutos. Los productos líquidos condensan en el refrigerante S y se almacenan en un nuevo colector, exento de humedad; los gases de craqueo se recogen sobre agua en el frasco correspondiente.

El análisis gas-cromatográfico de la fracción líquida -realizado en un aparato Perkin Elmer, modelo F-7, con una columna de polifeniléter; temperatura de inyección 200°C temperatura de la columna, 160°C - revela la presencia de tolueno, p-cimeno intransformado y trazas de benceno; la fracción gaseosa, estudiada por el mismo método, contiene únicamente propileno. La determinación del tanto por ciento de los productos de craqueo -realizado por integración con ayuda de un planímetro o por pesada- conduce a las cifras contenidas en la tabla 46; en todos los casos, las cantidades molares de tolueno y propileno se encuentran en relación 1:1. En el cromatograma representado en la figura 102 se aprecian las bandas correspondientes al p-cimeno, tolueno y benceno, cuyos tiempos de retención en las condiciones indicadas permiten un fácil análisis de la mezcla.

Terminada la operación de craqueo se procede a la regeneración del catalizador, proceso que, de otra parte, permite evaluar la cantidad de carbono depositada sobre aquél. Para ello se determina la masa de los tubos de absorción que contienen cloruro cálcico y cal sodada, se llena

el colector que actúa de testigo en la absorción cuantitativa de gas carbónico, con solución saturada de hidróxido sódico, se eleva la temperatura del horno de craqueo a 500-520°C y se conecta el horno de conversión -220 V, 10 A- hasta que alcanza la misma temperatura. Cuando ambos sistemas alcanzan el citado régimen -la temperatura del horno de conversión se mantiene constante por regulación con un variac- se pasa corriente de oxígeno -caudal aproximado, 50 ml/minuto-, durante 3 horas, a través del lecho catalítico. Transcurrido este tiempo, se desconecta todo el sistema de calefacción del aparato, se determina por diferencia de pesada la cantidad de dióxido de carbono absorbido y, a partir de ella, el carbono depositado sobre la superficie del catalizador. Es ventajoso expresarlo en tanto por ciento respecto al hidrocarburo inicial de acuerdo con la ecuación,

$$\%C = \frac{p \cdot \frac{M(C)}{M(CO_2)} \cdot 100}{V \cdot d}$$

en la que p representa la diferencia entre ambas pasadas del tren de adsorción, $M(C)$ y $M(CO_2)$ las masas atómica y molecular del carbono y del dióxido de carbono, respectivamente, V el volumen de líquido sometido a craqueo y d su densidad. En el ejemplo considerado,

$$\%C = \frac{(175.88 - 175.22) \times \frac{12}{28.01} \times 100}{35 \times 0.857} = 0.90$$

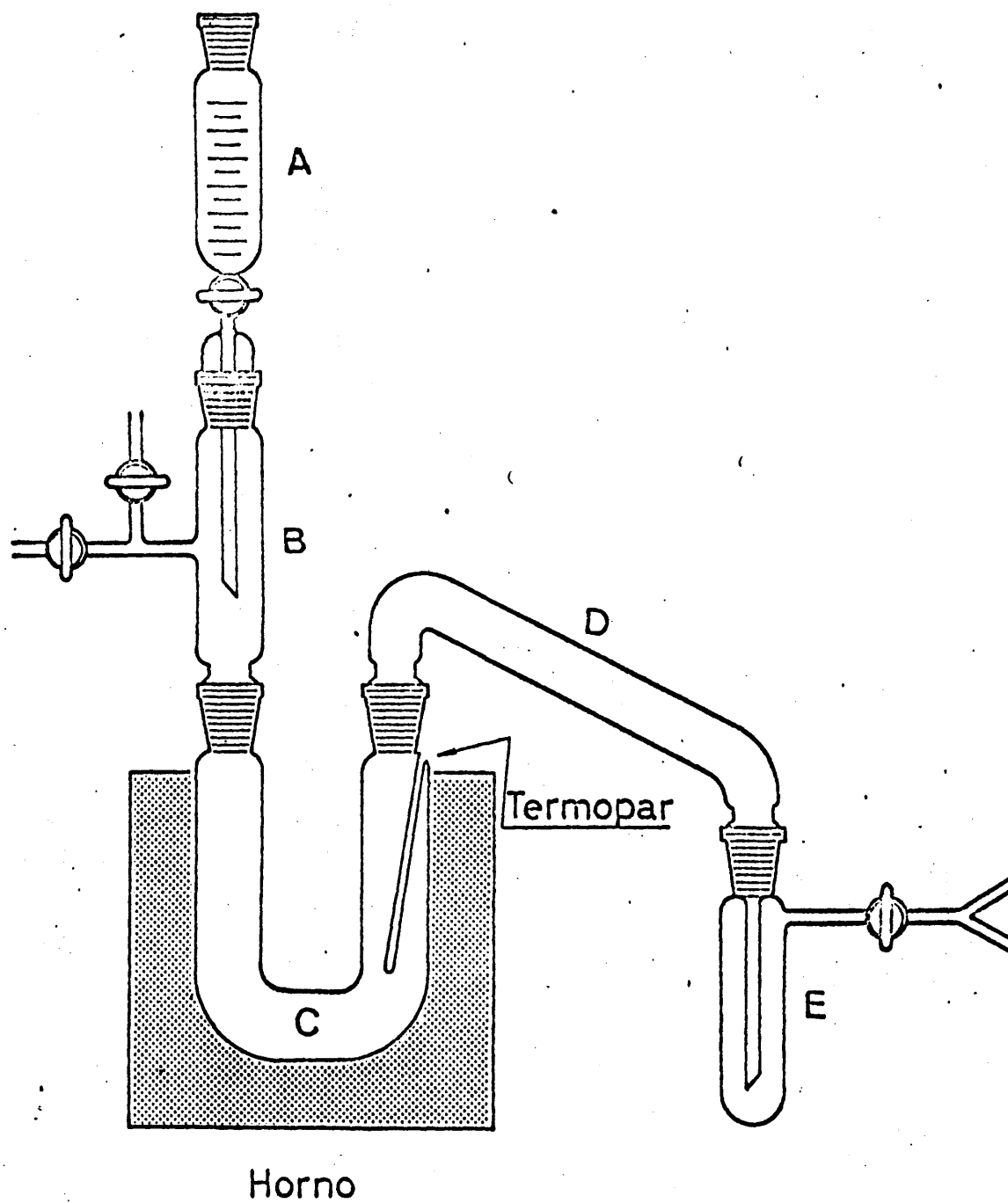


Figura 103
Aparato de determinaciones de craqueo
a microescala.

2. OPERACIONES DE CRAQUEO EN MICROESCALA.

Dispositivo experimental

El aparato utilizado se indica de modo esquemático en la figura 103. A es una bureta graduada en décimas de mililitro con una prolongación tubular; B una alargadera provista de dos llaves de gases que permiten la entrada de aire, oxígeno o nitrógeno en el sistema; C horno de reacción, posee 42 cm de longitud, 1.5 cm de diámetro y lleva acoplada un par termoeléctrico; D es una alargadera que va aislada térmicamente con cordón de amianto y actúa de refrigerante; por último, E -longitud 14 cm y diámetro externo 3 cm- es el colector de productos líquidos, unido por un conjunto de dos llaves a un sistema de vacío y sumergido en un baño de refrigeración. Todo el conjunto está construido en vidrio Pyrex y sus distintas partes se unen a través de conos normalizados B.19. El tubo de reacción va introducido en un horno cilíndrico de la firma Herón -8.5 cm de diámetro útil, 15 A a 125 V, temperatura máxima alcanzable 1200°C en 90 minutos- que se regula mediante un autotransformador.

Método operatorio

Como ejemplo de la técnica general de trabajo, se describe la medida de actividad del catalizador A. El compuesto (20.0 g) se introduce en el tubo de reacción -altura aproximada que rellena, 19 cm- y en la rama unida a la alargadera B -zona de precalefacción y evaporación del líquido- se disponen anillos de vidrio hasta una altura de 8 cm. Se ensamblan las diferentes piezas del conjunto y se conecta el horno hasta alcanzar la temperatura de trabajo, 450-460°, tanto en el lecho catalítico como en el precalentador. Mientras se consigue ésta, se seca completamente el catalizador haciendo pasar, a través de la llave B, una corriente de nitrógeno seco; la operación

se prolonga durante 45 minutos. Terminada ésta, se introducen en la bureta, A, 10 ml de p-cimeno y, en atmósfera de nitrógeno, y a través de la línea conectada a la llave E, se hace vacío hasta que la presión en el interior del sistema es de 30 mm inferior a la atmosférica. Se hace pasar seguidamente el hidrocarburo al lecho catalítico a una velocidad de 5 ml/minuto, y los productos líquidos de craqueo se condensan en D y se recogen en E. Cuando se desea también analizar los gases resultantes se omite la aspiración a vacío y, en su lugar, se ejerce con nitrógeno una presión de unos 30 mm superior a la atmosférica en el sistema de llaves B. Si es preciso, se impulsa el líquido de la bureta con el mismo gas a presión mediante una llave que se dispone en el extremo superior de la bureta. En tales casos, la llave E se utiliza para conectar la vasija colectora de productos gaseosos.

Las técnicas analíticas, tanto de gases como de sustancias líquidas, y el método de regeneración del catalizador son análogos a los descritos en las operaciones de craqueo a macroescala; la determinación del carbono depositado se realiza por diferencia de pasadas del catalizador antes y después de la combustión en corriente de oxígeno.

Tabla 46

Actividad catalítica de los fosfatos de aluminio en el craqueo de p-cimeno.

Compuesto	Características		Actividad	
	Superficie específica (m ² /g)	Acidez total (meq/g)	CAT-A (%)	Microescala (%)
A	310	0.9	15	6,8
A.1, A.2, et.	<15	-	-	-
A(envejecido 22 meses)	259	-	13	5'5
B	325	0.64	15	6'1
B(envejecido 22 meses)	249	-	11	5'0
B.1	304	-	9'0	4'5
B.1 <u>regene</u> <u>rado</u>	300	-	9'0	4'3
B.1 (a 410°C)	304	-	4'8	2'5
B.2	288	1.07	13'5	5'7
B.2 <u>regene</u> <u>rado</u>	275	-	13	5'1
C	10	-	-	-
D	36	0.16	2	<0'5
E	316	1.10	14	6'0
F	156	0.25	8'0	3'0
H. 650	226	0.81	10	4'0

Tabla 47

p-Clmeno carbonizado durante el craqueo

Compuesto	Ensayos "CAT-A"	Ensayos Micro "CAT-A"
A	0'90	0'68
A (envejecido 22v)	0'87	0'60
B	0'94	0'72
B (envejecido 22v)	0'95	0'70
B.1	0'94	0'80
B.1 regenerado	0'90	0'78
B.1 (a 410°C)	0'40	0'25
B.2	0'75	0'60
B.2 regenerado	0'71	0'57
C	0'25	0'15
D	0'35	0'22
E	0'95	0'75
F	0'40	0'28
H.650	0'85	0'60
Alúmina patrón	1'10	0'80

V. C RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

Los índices de actividad de los distintos tipos de fosfatos de aluminio en el craqueo de p-cimeno se recogen en la tabla 46; con fines comparativos, en ella se indican asimismo la superficie específica de cada uno de los materiales estudiados y su acidez total valorada por el método de Johnson.

El examen de las cifras obtenidas confirma, en primer lugar, que la actividad de un catalizador -aún dentro de un mismo tipo de definición de este concepto- depende de la técnica experimental utilizada para determinarla: los valores deducidos en nuestro caso de la aplicación del método "CAT-A" y de las operaciones en microescala difieren notablemente entre sí y no son correlacionables en modo alguno. El término "actividad catalítica" ha de adoptarse, por consiguiente, en sentido relativo, con posibilidad de establecer comparaciones sólo entre valores obtenidos mediante aplicación de la misma técnica.

Aunque los fosfatos de aluminio de superficie específica más elevada son también los que poseen mayor acidez y una distribución de poros más satisfactoria, la tabla 47 permite deducir que su comportamiento depende fundamentalmente de la primera: los materiales más porosos -catalizadores de las series A, B, E y H, obtenidos por gelificación con óxido de etileno o hidróxido amónico- presentan la máxima actividad. La función que expresa esta dependencia no es, sin embargo, de tipo lineal, por la influencia que, en el mismo sentido pero en grado diferente, ejerce la acidez del catalizador. La comparación de sustancias especialmente reveladoras -compuesto A, compuesto B.2 y compuesto E, entre otros- indica, de una parte, que la fuerza

ácida -al menos en el dominio en que se encuentran los cata
lizadores objeto de estudio- ejerce una acción menos acusa-
da que la porosidad y de otra, que la acidez computable a
efectos de craqueo puede no ser la valorada frente a p-dimetil
aminoazobenceno ($pK=3.3$) sino la deducible del viraje de
otros indicadores.

El depósito de carbón sobre la superficie del cata-
lizador provoca una fuerte disminución de su actividad has-
ta hacerla imperceptible -compuestos A.1, A.2 y A.5-; no
obstante, la regeneración de estos compuestos por combustión
en corriente de aire u oxígeno les devuelve la superficie es
pecífica, la acidez y la actividad iniciales. Como ejemplos
estudiados en detalle, los compuestos B.1 y B.2 muestran,
después de tres ciclos de craqueo y regeneración, unas ci-
fras analíticas cuya discrepancia con las de partida es in-
ferior al error experimental.

La extensión con que se carboniza la carga sobre el
catalizador varía en el mismo sentido que la superficie espe
cífica y, por consiguiente, que la actividad de aquél. En la
tabla 47 se indica la fracción de p-cimeno carbonizado en las
experiencias de craqueo -"CAT-A" y a microescala- con los di
ferentes catalizadores.

Por último, es interesante comparar los fosfatos de
aluminio de actividad media y elevada con una alúmina utili-
zada como patrón. La superficie específica de ésta $-156m^2/g-$
y su actividad catalítica -3.5 por ciento en ensayos "CAT-A"
y 1.5 por ciento en microescala- son ampliamente superadas
por todos los fosfatos obtenidos por gelificación con óxido
de etileno o hidróxido amónico; por otra parte, en el caso
de la alúmina se observa un grado de carbonización de la car
ga comparativamente más alto.

VI

APENDICE

Se ha indicado en páginas precedentes (capítulo III) que el estudio completo del sistema poroso presente en un catalizador se lleva a cabo mediante la adopción de un modelo de tipo de poros -cilíndricos, "slit-shaped", "ink-bottle", etc.- que se realiza de acuerdo con dos posibles criterios: (a) la forma del ciclo de histéresis de las isothermas de adsorción-desorción y (b) la comparación del área específica B.E.T. con las superficies acumuladas de adsorción y de desorción del sólido.

Si en esta memoria se ha adoptado el modelo de poros "slit-shaped" y con base en él, se ha realizado la computación respectiva, es interesante considerar ahora la primera de ambas alternativas para establecer las comparaciones pertinentes.

Con base en la ecuación VI. 1, obtenida al considerar las posibles formas de menisco de un líquido condensado capilarmente en un sólido poroso, Barrer y col* estudian la forma de la isoterma de adsorción-desorción y del ciclo de histéresis correspondiente que cabría esperar en cada uno de los posibles tipos de sistemas porosos.

$$RT \ln \frac{P}{p_0} = \gamma \cdot V_1 \cdot \cos \theta \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (\text{VI.1})$$

γ = tensión superficial del líquido

V_1 = volumen molar de la fase líquida

p_0 = presión de saturación del adsorbato líquido

R_1, R_2 = radios principales del menisco que se-
para las fases sólida y líquida.

* Barrer, R.M.; Mc Kenzie, N. y Reay, J.S.S.- J. Colloid Sci., 11, 479 (1956).

Mediante un procedimiento inverso al anterior, de Boer* pretende obtener una imagen de la forma de los poros presentes en un sólido, a partir del ciclo de histéresis de las isothermas de adsorción-desorción, que divide en tres tipos principales (fig. 104). En el designado de ordinario por tipo A, ambas ramas de la isoterma poseen una pendiente muy marcada; la anchura del ciclo de histéresis puede obtenerse con aproximación suficiente mediante la ecuación VI.2.

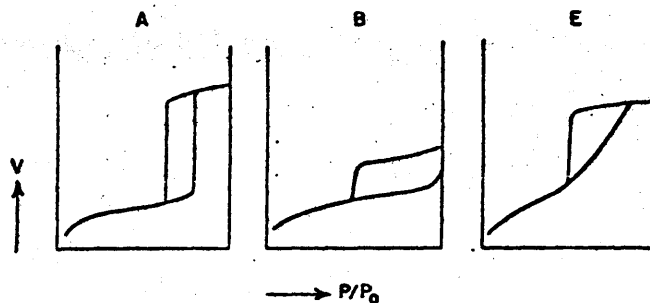


Figura 104

Los tres tipos de ciclos de histéresis
según de Boer.

* de Boer, J.H.- In "The structure in properties of Porous Materials" (D.H. Everett y S. Stone, eds.), p. 68. Butterworth, London 1958.

"Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts" (Linsen, B.G. ed.), p. 15-19. Academ. Press London and New York, 1970.

$$p_a^2 = p_o p_d \quad (VI.2)$$

p_a = presión de adsorción.

p_o = presión de saturación del adsorbato líquido.

p_d = presión de desorción.

En el caso de poros cilíndricos ideales, abiertos por sus extremos, las dos ramas de la isoterma representan estados muy próximos al equilibrio termodinámico y, en principio, puede utilizarse cualquiera de ellas para los cálculos de distribución de poros; las áreas superficiales acumuladas que se obtienen al considerar la rama de adsorción o la de desorción son aproximadamente iguales a la superficie B.E.T.

Según de Boer, si los "capilares" del sistema poroso presentan partes pequeñas ligeramente ensanchadas, el ciclo de histéresis del sólido es también del tipo A, si bien de menor anchura que en el caso de poros cilíndricos ideales. Ahora bien, cuando dichos ensanchamientos se aproximan a una configuración esférica, la condensación del adsorbato en ellos gobierna preferentemente la adsorción, mientras que la desorción está regida por los pequeños cuellos de acceso a los mismos. Si el volumen de éstos es despreciable frente al total, la rama de adsorción es la única estable y las funciones acumuladas de distribución de poros deben determinarse a partir de ella.

Las observaciones anteriores son aplicables asimismo al caso de poros "ink-bottle" con cuellos estrechos y "cuerpos" no excesivamente anchos; este tipo de poros dan lugar a isothermas de la clase A en las que la rama de adsorción es especialmente favorable por cuanto la de desorción no representa estados de equilibrio termodinámico. Kington y Smith*

* Kington, G.L. y Smith, F.S.- Trans. Faraday Soc. 60, 705 (1964).

han confirmado estos hechos comparando el calor de adsorción, a volumen constante, de las isothermas realizadas a distintas temperaturas.

Los ciclos de histéresis considerados como pertenecientes al tipo B, se caracterizan por una rama de adsorción casi vertical a presiones próximas a la de saturación y una rama de desorción también de gran pendiente a presiones relativas intermedias. Este tipo de histéresis puede ser debido a estructuras porosas de tipo "ink-bottle" con cuerpos muy anchos y cuellos angostos o a sistemas "slit-shaped" completamente abiertos.

Los poros "ink-bottle" de cuerpos muy anchos se llenan únicamente a presiones relativas muy altas; esta operación está dificultada por el estrecho cuello de los mismos, en los que el líquido retenido capilarmente posee muy baja presión de vapor.

El llenado de los poros "slit-shaped" completamente abiertos, tiene lugar por formación de multicapas que pueden ocupar completamente el espacio de separación entre platos; el menisco respectivo controla en estos casos la evaporación del líquido durante el periodo de desorción. Si el tipo B del ciclo de histéresis es debido a poros "slit-shaped", la rama estable es la de desorción y debe ser utilizada a efectos de computación de poros; por el contrario, si la forma de los poros es "ink-bottle" sólo es estable la rama de adsorción y en ella hay que basar los cálculos respectivos fijando, por otra parte, un criterio de condensación (por ejemplo, suponiendo cavidades esféricas o cilíndricas).

Los ciclos de histéresis del tipo E son intermedios entre los A y los B: la pendiente de la rama de adsorción es grande y la de desorción es pequeña. Pueden atribuirse a distribuciones de poros con cuellos estrechos de diámetro uniforme y cuerpos anchos de configuración y dimensiones variables. La rama de adsorción es estable en este tipo de isothermas.

mas -y debe utilizarse en los cálculos de distribución de poros- si el radio del cuerpo de los poros, considerados individualmente, es bastante uniforme y el volumen de su cuello puede despreciarse frente al total.

La compleja problemática expuesta acerca de la elección del modelo de sistema poroso y de la rama de la isoterma que debe utilizarse a efectos de computación de su espectro de tamaños, se ve complicada todavía más por algunos factores adicionales:

a) La forma del ciclo de histéresis puede ser notablemente modificada por la existencia de muy distintos diámetros de poros dentro de un mismo tipo de éstos o la coexistencia, en un mismo catalizador, de poros de diferentes clases.

b) La discriminación entre los poros propiamente dichos existentes en el interior de cada partícula de sólido- y los espacios vacíos entre partículas por empaquetamientos accidentales de éstas puede no ser realizable.

c) En microporos de pequeño tamaño y en submicroporos -radio inferior a 15\AA - no se observan ciclos de histéresis con determinados adsorbatos y el concepto de capilaridad parece carente de sentido en ellos. Por ejemplo, con nitrógeno como adsorbato, en la mayoría de los sólidos rígidos no se observa el fenómeno de histéresis a presiones relativas inferiores a $p/p_0=0,40$. Esta aparente falta de sentido resultante de aplicar la termodinámica macroscópica a poros pequeños no es demasiado sorprendente porque no existe todavía una teoría cuantitativa satisfactoria acerca de la histéresis en fenómenos de adsorción-desorción.

Con objeto de determinar la influencia que la adopción de un determinado modelo de sistema puede ejercer en los cálculos de distribución de poros relativos a los fosfatos de aluminio, se ha realizado un estudio comparativo de las distribuciones resultantes de adoptar un modelo de platos paralelos (capítulo III) o de poros cilíndricos. Como

fuelle de valores numéricos para los cálculos correspondientes se ha tomado la isoterma de desorción de nitrógeno sobre dichos compuestos.

Las isothermas de los nueve fosfatos designados como compuestos A, A envejecido, A.2, A.5, B.1, B.2, D, E y F, no responden a ninguno de los tres tipos extremos de de Boer aunque presentan cierta semejanza con el descrito como tipo A. De acuerdo con los criterios establecidos a este respecto, los sistemas porosos presentes en dichos catalizadores deberían poseer forma cilíndrica, con diámetros no uniformes o "ink-bottle" de cuerpos anchos y angostos cuellos; en ambos modelos la amplitud del ciclo de histéresis -como ocurre en nuestro caso- sería menor que la isoterma ideal del tipo A.

El último de los catalizadores estudiados -compuesto A.1- constituye un ejemplo singular: ambas ramas de la isoterma de adsorción-desorción son prácticamente coincidentes y, en consecuencia, no presenta ciclo de histéresis.

La isoterma del fosfato de aluminio comercial C, difiere fundamentalmente de las restantes; su ciclo de histéresis es indicativo de poros en platos paralelos abiertos por sus extremos o en sistemas "ink-bottle" cuyos cuellos de acceso poseen un diámetro muy inferior al existente en el interior del poro.

En las tablas 48 a 58 aparece de forma muy abreviada las computaciones de los sistemas porosos de los catalizadores (realizadas con un ordenador Olivetti 101) mediante la adopción de un modelo de poros cilíndricos. Este cálculo conduce a las curvas integrales de distribución (ΣV_p frente a λ) que se representa en las figuras 105 a 114. Al comparar estas curvas con las obtenidas mediante un modelo de platos paralelos -de las que, a título de ejemplo, se recogen aquí las correspondientes a los compuestos A envejecido y D (figuras 115 y 116)- no se observan diferencias aprecia

bles; las relativas a un mismo catalizador son prácticamente coincidentes. Alguna discrepancia se observa únicamente en las curvas diferenciales de distribución obtenidas al operar con uno u otro modelo. Aunque desde el punto de vista cualitativo, las gráficas poseen idéntica tendencia, la posición de los máximos en el caso de poros cilíndricos difiere ligeramente de la observada al suponer poros "slit-shaped"; en las figuras 117, 118, 119, 120 y 121 se representan las obtenidas con algunos de los catalizadores investigados.

Los resultados de este estudio demuestran de modo concluyente que, al menos en los fosfatos de aluminio con características de geles, la elección de un determinado modelo para el tratamiento matemático de sus sistemas porosos y, por consiguiente, el empleo de datos (V_{ads} frente a p/p_0) procedentes de las ramas de adsorción o de desorción de las isothermas, no constituyen condiciones críticas.

Tabla 48

Computación resumida del sistema poroso del catalizador A,
según el modelo de poros cilíndricos.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
P/Po	r_p (Å)	Vads (mls)	V. líquido (mls)	V (mls)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V \times R$ (mls)	$c \times R \Delta t \times 10^{-4}$ (mls)	ΣV_p (mls)
1'000		373'0	0'5770	0'0009	3781	0'000909		0'000909
0'995	1901	372'4	0'5761	0'0012	1274	0'00126		0'00217
0'985	847	371'5	0'5749	0'0010	520	0'00109		0'00326
0'975	394	371'0	0'5739	0'0014	339	0'00570		0'00900
0'965	284	370'1	0'5725	0'0017	253	0'00227		0'0113
0'955	223	369'0	0'5708	0'0015	203	0'00132		0'0126
0'945	183	368'0	0'5693	0'0012	170	0'00144		0'0140
0'935	156	367'2	0'5681	0'0014	146	0'00172	0'0000607	0'0157
0'925	135	366'3	0'5667	0'0017	128	0'00212	0'0000642	0'0178
0'915	120	365'2	0'5650	0'0017	114	0'00216	0'0000752	0'0199
0'905	108	364'1	0'5633	0'0048	97'1	0'00624	0'000197	0'0260
0'88	86'2	361'0	0'5585	0'0170	69'1	0'0247	0'000816	0'0499
0'80	52'0	350'0	0'5415	0'0587	44'5	0'0936	0'00182	0'142
0'72	37'0	312'1	0'4828	0'1471	32'7	0'2137	0'00742	0'348
0'64	28'4	217'0	0'3357	0'0959	25'6	0'1796	0'00212	0'506
0'56	22'7	155'0	0'2398	0'0526	20'7	0'0528	0'0103	0'529
0'48	18'7	121'0	0'1872	0'0248	17'2	0'0543	0'0309	0'552
0'40	15'6	105'0	0'1624	0'0154	14'4	0'0366	0'0311	0'558
0'32	13'1	95'0	0'1470	0'0147	12'0	0'0384	0'0350	0'561
0'24	11'0	85'0	0'1323	0'0160	10'1	0'0468	0'0361	0'572
0'16	9'1	75'2	0'1163	0'0526	8'1	0'0526	0'0534	
0'08	7'1	65'0	0'1006					

Tabla 48

(Continuación)

1	10	11	12	13	14	15	16
P/Po	V _p (mls)	$S_p = \frac{2V \times 10^4}{r_p} \frac{P}{r_p}$ m ²	Σ S _p m ²	Δt	R (adi)	C=cxRxΔt 0'85	$\frac{V_p}{\Delta d}$
1'000	0'	0'00481	0'00481	0'67	1'011		1'0x10 ⁻⁶
0'995	0'000909	0'00481	0'00481	0'16	1'053		4'3x10 ⁻⁶
0'985	0'00126	0'0197	0'0245	1'13	1'090		5'2x10 ⁻⁵
0'975	0'00109	0'0419	0'0664	1'53	1'121		3'7x10 ⁻⁵
0'965	0'00570	0'336	0'402	1'37	1'148	1'337	3'2x10 ⁻⁵
0'955	0'00230	0'181	0'583	0'88	1'174	0'878	3'2x10 ⁻⁵
0'945	0'00130	0'128	0'711	0'68	1'200	0'694	5'2x10 ⁻⁵
0'935	0'00140	0'164	0'875	0'56	1'225	0'583	7'9x10 ⁻⁵
0'925	0'00166	0'227	1'10	0'50	1'248	0'530	13'7x10 ⁻⁵
0'915	0'00206	0'321	1'42	0'46	1'270	0'497	17'3x10 ⁻⁵
0'905	0'00208	0'364	1'78	1'00	1'300	1'105	35'7x10 ⁻⁴
0'88	0'00604	1'24	3'02	2'19	1'453	2'703	10'9x10 ⁻⁴
0'80	0'00239	6'91	9'93	1'35	1'595	1'834	26'8x10 ⁻⁴
0'72	0'0918	41'2	51'1	0'99	1'730	1'453	137x10 ⁻⁴
0'64	0'206	162	177	0'75	1'873	1'195	183x10 ⁻⁴
0'56	0'158	124	309	0'585	2'023	1'005	48'2x10 ⁻⁴
0'48	0'0275	21'7	323	0'515	2'188	0'958	58'5x10 ⁻⁴
0'40	0'0234	27'2	350	0'440	2'378	0'889	17'7x10 ⁻⁴
0'32	0'00550	7'6	358	0'440	2'612	0'977	13'6x10 ⁻⁴
0'24	0'00340	5'6	363	0'400	2'923	0'994	56'3x10 ⁻⁴
0'16	0'0107	27'1	390	0'525	3'322	1'482	
0'08							

Tabla 49

Computación resumida del sistema poroso del catalizador A, envejecido, según el modelo de poros cilíndricos.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
P/Po	r_p (Å)	Vads (mls)	V. líquido (mls)	V (mls)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V \times R$ (mls)	$c \times R \times \Delta t \times 10^{-4}$ (mls)	ΣV_p (mls)
1'000		356'0	0'5507	0'000	3781	0		0
0'995	1901	356'0	0'5507	0'000	1274	0		0
0'985	847	356'0	0'5507	0'000	520	0		0
0'975	394	356'0	0'5507	0'000	339	0'001681		0'001681
0'965	284	355'0	0'5492	0'0015	253	0		0'001681
0'955	223	355'0	0'5492	0'000	203	0'00191		0'00359
0'945	183	354'3	0'5481	0'0011	170	0'00060		0'00419
0'935	156	354'0	0'5476	0'0005	146	0'00037		0'00454
0'925	135	353'8	0'5473	0'0003	128	0'00029	0'0000209	0'00740
0'915	120	352'3	0'5450	0'0023	114	0'00064	0'0000216	0'00800
0'905	108	352'0	0'5445	0'0005	97'1	0'00039	0'0000427	0'0118
0'88	86'2	350'0	0'5415	0'0030	69'1	0'0180	0'000107	0'0293
0'80	52'0	342'0	0'5291	0'0124	44'5	0'0888	0'000478	0'1168
0'72	37'0	306'0	0'4734	0'0557	32'7	0'2223	0'00125	0'3318
0'64	28'4	208'0	0'3218	0'1516	25'6	0'2404	0'00700	0'5510
0'56	22'7	125'0	0'1934	0'1284	20'7	0'0783	0'0212	0'5904
0'48	18'7	100'0	0'1547	0'0387	17'2	0'0339	0'0389	0'5917
0'40	15'6	90'0	0'1392	0'0155	14'4	0'0331	0'0326	0'5934
0'32	13'1	81'0	0'1253	0'0139	12'0	0'0363	0'0304	0'5960
0'24	11'0	72'0	0'1114	0'0139	10'1	0'0316	0'0337	
0'16	9'1	65'0	0'1006	0'0108	8'1		0'0347	
0'08	7'1	58'0	0'0897	0'0109				

Tabla 49
(Continuación)

1	10	11	12	13	14	15	16
P/Po	V _p (mls)	$S_p = \frac{2V_p \times 10^4}{\bar{r}_p^2}$	ΣS_p m ²	Δt	R (adi)	C=cxR $\times\Delta t$	$\frac{V_p}{\Delta d}$
1'000				0'67	1'011		
0'995				1'16	1'053		
0'985	0			1'13	1'090		
0'975	0			1'53	1'121		
0'965	0'001681	0'0991	0'0991	1'37	1'148		1'5x10 ⁻⁶
0'955	0		0'0991	1'37	1'148		
0'945	0'00191	0'188	0'288	0'88	1'174	1'337	4'7x10 ⁻⁶
0'935	0'00060	0'071	0'359	0'68	1'200	0'878	4'7x10 ⁻⁶
0'925	0'00035	0'048	0'407	0'56	1'225	0'694	2'2x10 ⁻⁶
0'915	0'00029	0'453	0'860	0'50	1'248	0'583	1'6x10 ⁻⁶
0'905	0'00060	0'105	0'965	0'46	1'270	0'530	19'3x10 ⁻⁶
0'88	0'0038	0'782	1'75	0'46	1'270	0'497	5'0x10 ⁻⁶
0'80	0'0175	5'06	6'81	1'00	1'300	1'105	22'4x10 ⁻⁴
0'72	0'0875	39'3	46'1	2'19	1'453	2'703	8'0x10 ⁻⁴
0'64	0'2151	131	177	1'35	1'595	1'834	25'5x10 ⁻⁴
0'56	0'2192	171	302	0'99	1'730	1'453	14'3x10 ⁻⁴
0'48	0'0394	38'0	340	0'75	1'873	1'195	25'4x10 ⁻⁴
0'40	0'0013	1'51	342	0'585	2'023	1'005	69'1x10 ⁻⁴
0'32	0'0027	3'75	346	0'515	2'188	0'958	3'2x10 ⁻⁴
0'24	0'0026	4'33	350	0'440	2'378	0'889	8'7x10 ⁻⁴
0'16				0'440	2'612	0'977	10'4x10 ⁻⁴
0'08				0'525	2'923	0'994	
					3'322	1'482	

Tabla 50

Computación resumida del sistema de poros del catalizador A.1,
según el modelo de poros cilíndricos.

P/Po	r_p (Å)	Vads. (mls)	\bar{r}_p (Å)	ΣVp (mls)	Δt	R (adi)	$\frac{\Delta V_p}{\Delta r_p}$
1'000	1901	3'60	3781	0'0000152	0'67	1'011	0'395x10 ⁻⁷ 3'30x10 ⁻⁷
0'995	847	3'59	1274	0'0000495	1'16	1'053	
0'985	394	3'56	520	0'0000079	1'13	1'090	
0'975	284	3'51	339	0'0000105	1'53	1'121	
0'965	223	3'45	253	0'0000123	1'37	1'148	
0'955	183	3'40	203	0'0000185	0'88	1'174	
0'945	156	3'34	170	0'0000295	0'68	1'200	
0'935	135	3'26	146	0'0000452	0'56	1'225	
0'925	120	3'16	128	0'0000595	0'50	1'248	
0'915	108	3'07	114	0'0000802	0'46	1'270	
0'905	86'2	2'95	97'1	0'000124	1'00	1'300	
0'88	52'0	2'71	69'1	0'000208	2'19	1'453	
0'80	37'0	2'24	44'5	0'000271	1'35	1'595	
0'72	28'4	1'91	32'7	0'000317	0'99	1'730	
0'64	22'7	1'67	25'6	0'000351	0'75	1'873	
0'56	18'7	1'49	20'7	0'000383	0'585	2'023	
0'48	15'6	1'33	17'2	0'000400	0'515	2'188	
0'40	13'1	1'22	14'4	0'000431	0'440	2'378	
0'32	11'0	1'08	12'0	0'000472	0'440	2'612	
0'24	9'1	0'96	10'1		0'400	2'923	
0'16	7'1	0'85	8'1		0'525	3'322	
0'08		0'76					

Computación resumida del sistema poroso del catalizador A.2,
según el modelo de poros cilíndricos.

P/Po	r_p (Å)	Vads. (mls)	\bar{r}_p (Å)	ΣV_p (mls)	Δt	R (adi)	$\frac{\Delta V_p}{\Delta r_p}$
1'000	1901	2'78	3781	0'000011	0'67	1'011	4x10 ⁻⁹
0'995	847	2'77	1274	0'000065	1'16	1'053	2x10 ⁻⁸
0'985	394	2'74	520	0'000132	1'13	1'090	5x10 ⁻⁷
0'975	284	2'70	339	0'000183	1'53	1'121	1'1x10 ⁻⁶
0'965	223	2'67	253	0'000254	1'37	1'148	1'7x10 ⁻⁶
0'955	183	2'63	203	0'000325	0'88	1'174	3'5x10 ⁻⁶
0'945	156	2'59	170	0'000416	0'68	1'200	4'5x10 ⁻⁶
0'935	135	2'54	146	0'000509	0'56	1'225	4'5x10 ⁻⁶
0'925	120	2'49	128	0'000584	0'50	1'248	7'5x10 ⁻⁶
0'915	108	2'45	114	0'000681	0'46	1'270	13x10 ⁻⁶
0'905	86'2	2'40	97'1	0'000914	1'00	1'300	29x10 ⁻⁶
0'88	52'0	2'28	69'1	0'00156	2'19	1'453	19x10 ⁻⁶
0'80	37'0	1'98	44'5	0'00222	1'35	1'595	42x10 ⁻⁶
0'72	28'4	1'69	32'7	0'00285	0'99	1'730	53x10 ⁻⁶
0'64	22'7	1'42	25'6	0'00331	0'75	1'873	42x10 ⁻⁶
0'56	18'7	1'22	20'7	0'00355	0'585	2'023	30x10 ⁻⁶
0'48	15'6	1'10	17'2	0'00367	0'515	2'188	33x10 ⁻⁶
0'40	13'1	1'02	14'4	0'00378	0'440	2'378	24x10 ⁻⁶
0'32	11'0	0'95	12'0	0'00384	0'440	2'612	63x10 ⁻⁶
0'24	9'1	0'89	10'1	0'00396	0'400	2'923	273x10 ⁻⁶
0'16	7'1	0'82	8'1	0'00450	0'525	3'322	
0'08		0'65					

Tabla 52

Caomputación resumida del sistema poroso del catalizador A.5,
según el modelo de poros cilíndricos.

P/Po	r_p (Å)	Vads. (mls)	\bar{r}_p (Å)	ΣV_p (mls)	Δt	R (adi)	$\frac{\Delta V_p}{\Delta r_p}$
1'000	1901	7'54	3781	0'000091	0'67	1'011	
0'995	847	7'48	1274	0'000382	1'16	1'053	1×10^{-6}
0'985	394	7'30	520	0'000787	1'13	1'090	3×10^{-6}
0'975	284	7'06	339	0'00120	1'53	1'121	6×10^{-6}
0'965	223	6'82	253	0'00158	1'37	1'148	19×10^{-6}
0'955	183	6'60	203	0'00236	0'88	1'174	18×10^{-6}
0'945	156	6'17	170	0'00285	0'68	1'200	13×10^{-6}
0'935	135	5'90	146	0'00314	0'56	1'225	17×10^{-6}
0'925	120	5'74	128	0'00340	0'50	1'248	25×10^{-6}
0'915	108	5'60	114	0'00370	0'46	1'270	109×10^{-6}
0'905	86'2	5'44	97'1	0'00555	1'00	1'300	109×10^{-6}
0'88	52'0	4'50	69'1	0'00794	2'19	1'453	22×10^{-6}
0'80	37'0	3'35	44'5	0'00872	1'35	1'595	63×10^{-6}
0'72	28'4	2'93	32'7	0'00966	0'99	1'730	34×10^{-6}
0'64	22'7	2'48	25'6	0'00997	0'75	1'873	69×10^{-6}
0'56	18'7	2'28	20'7	0'0104	0'585	2'023	107×10^{-6}
0'48	15'6	2'07	17'2	0'0108	0'515	2'188	78×10^{-6}
0'40	13'1	1'86	14'4	0'0110	0'440	2'378	158×10^{-6}
0'32	11'0	1'71	12'0	0'0114	0'440	2'612	100×10^{-6}
0'24	9'1	1'52	10'1	0'0116	0'400	2'923	231×10^{-6}
0'16	7'1	1'38	8'1	0'0121	0'525	3'322	
0'08		1'15					

Tabla 53

Computación resumida del sistema poroso del catalizador B,
según el modelo de poros cilíndricos.

P/Po	r_p (Å)	Vads. (mls)	\bar{r}_p (Å)	ΣV_p (mls)	Δt	R (adi)	$\frac{\Delta V_p}{\Delta r_p}$
1'000		560'0	3781		0'67	1'011	5'03x10 ⁻⁷
0'995	1901	560'0	1274		1'16	1'053	25'7x10 ⁻⁷
0'985	847	559'6	520	0'00132	1'13	1'090	30'0x10 ⁻⁷
0'975	394	559'2	339	0'00166	1'53	1'121	11x10 ⁻⁶
0'965	284	559'0	253	0'00237	1'37	1'148	28'1x10 ⁻⁶
0'955	223	558'6	203	0'00272	0'88	1'174	2'70x10 ⁻⁵
0'945	183	558'4	170	0'00345	0'68	1'200	3'50x10 ⁻⁵
0'935	156	558'0	146	0'00420	0'56	1'225	1'01x10 ⁻⁴
0'925	135	557'6	128	0'00573	0'50	1'248	1'3x10 ⁻⁴
0'915	120	556'8	114	0'00727	0'46	1'270	11'8x10 ⁻⁴
0'905	108	556'0	97'1	0'0273	1'00	1'300	45'8x10 ⁻⁴
0'88	86'2	546'0	69'1	0'127	2'19	1'453	92'7x10 ⁻⁴
0'80	52'0	501'0	44'5	0'444	1'35	1'595	254x10 ⁻⁴
0'72	37'0	370'0	32'7	0'825	0'99	1'730	125x10 ⁻⁴
0'64	28'4	218'0	25'6	0'932	0'75	1'873	44'7x10 ⁻⁴
0'56	22'7	164'0	20'7	0'958	0'585	2'023	11'3x10 ⁻⁴
0'48	18'7	140'0	17'2	0'963	0'515	2'188	27'9x10 ⁻⁴
0'40	15'6	124'0	14'4	0'971	0'440	2'378	
0'32	13'1	109'0	12'0		0'440	2'612	
0'24	11'0	97'5	10'1		0'400	2'923	
0'16	9'1	86'0	8'1		0'525	3'322	
0'08	7'1	74'0					

Tabla 54

Computación resumida del sistema poroso del catalizador B.1,
según el modelo de poros cilíndricos.

P/Po	r_p (Å)	Vads. (mls)	\bar{r}_p (Å)	ΣVp (mls)	Δt	R (adi)	$\frac{\Delta V_p}{\Delta r_p}$
1'000		230'0					
0'995	1901	229'8	3781	0'000303	0'67	1'011	0'17x10 ⁻⁶
0'985	847	229'7	1274	0'000466	1'16	1'053	0'43x10 ⁻⁶
0'975	394	229'6	520	0'000633	1'13	1'090	5'0x10 ⁻⁶
0'965	284	229'3	339	0'00115	1'53	1'121	5'5x10 ⁻⁶
0'955	223	229'1	253	0'00150	1'37	1'148	0
0'945	183	229'1	203	0'00150	0'88	1'174	0
0'935	156	229'1	170	0'00150	0'68	1'200	5'0x10 ⁻⁶
0'925	135	228'3	146	0'00300	0'56	1'225	16x10 ⁻⁶
0'915	120	228'2	128	0'00318	0'50	1'248	12x10 ⁻⁶
0'905	108	228'0	114	0'00342	0'46	1'270	20x10 ⁻⁶
0'88	86'2	227'4	97'1	0'00428	1'00	1'300	51'0x10 ⁻⁶
0'80	52'0	222'3	69'1	0'0149	2'19	1'453	4'85x10 ⁻⁴
0'72	37'0	199'5	44'5	0'0699	1'35	1'595	16'1x10 ⁻⁴
0'64	28'4	162'0	32'7	0'166	0'99	1'730	63'9x10 ⁻⁴
0'56	22'7	128'0	25'6	0'254	0'75	1'873	102x10 ⁻⁴
0'48	18'7	98'0	20'7	0'332	0'585	2'023	137x10 ⁻⁴
0'40	15'6	86'2	17'2	0'349	0'515	2'188	43'9x10 ⁻⁴
0'32	13'1	76'7	14'4	0'361	0'440	2'378	39'9x10 ⁻⁴
0'24	11'0	66'0	12'0	0'378	0'440	2'612	67'0x10 ⁻⁴
0'16	9'1	54'1	10'1	0'402	0'400	2'923	127x10 ⁻⁴
0'08	7'1	43'8	8'1	0'404	0'525	3'322	7'6x10 ⁻⁴

Tabla 55

Computación resumida del sistema poroso del catalizador B.2,
según el modelo de poros cilíndricos.

P/Po	r_p (Å)	Vads. (mls)	\bar{r}_p (Å)	ΣV_p (mls)	Δt	R (adi)	$\frac{\Delta V_p}{\Delta r_p}$
1'000		442'0	3781	0'00081	0'67	1'011	0'60x10 ⁻⁶
0'995	1901	441'5	1274	0'00162	1'16	1'053	0'67x10 ⁻⁶
0'985	847	441'0	520	0'00247	1'13	1'090	3x10 ⁻⁶
0'975	394	440'5	339	0'00315	1'53	1'121	6x10 ⁻⁶
0'965	284	440'1	253	0'00332	1'37	1'148	2x10 ⁻⁶
0'955	223	440'0	203	0'00421	0'88	1'174	22x10 ⁻⁶
0'945	183	439'5	170	0'00513	0'68	1'200	33x10 ⁻⁶
0'935	156	439'0	146	0'00549	0'56	1'225	17x10 ⁻⁶
0'925	135	438'8	128	0'00618	0'50	1'248	45x10 ⁻⁶
0'915	120	438'3	114	0'00650	0'46	1'270	26x10 ⁻⁶
0'905	108	438'0	97'1	0'00791	1'00	1'300	83x10 ⁻⁶
0'88	86'2	437'0	69'1	0'0446	2'19	1'453	16'8x10 ⁻⁴
0'80	52'0	420'0	44'5	0'547	1'35	1'595	147x10 ⁻⁴
0'72	37'0	215'0	32'7	0'722	0'99	1'730	116x10 ⁻⁴
0'64	28'4	136'5	25'6	0'752	0'75	1'873	34x10 ⁻⁴
0'56	22'7	122'0	20'7	0'755	0'585	2'023	57x10 ⁻⁴
0'48	18'7	99'0	17'2	0'758	0'515	2'188	15x10 ⁻⁴
0'40	15'6	86'5	14'4	0'761	0'440	2'378	8'9x10 ⁻⁴
0'32	13'1	78'0	12'0		0'440	2'612	
0'24	11'0	66'4	10'1		0'400	2'923	
0'16	9'1	58'0	8'1		0'525	3'322	
0'08	7'1	50'0					

Tabla 56

Computación resumida del sistema poroso del catalizador C,
según el modelo de poros cilíndricos.

P/Po	r_p (Å)	Vads. (mls)	\bar{r}_p (Å)	ΣVp (mls)	Δt	R (adi)	$\frac{\Delta V_p}{\Delta r_p}$
1'000	1901		3781		0'67	1'011	
0'995	847		1274		1'16	1'053	
0'985	394		520		1'13	1'090	
0'975	284	12'0	339	0'00093	1'53	1'121	1'6x10 ⁻⁵
0'965	223	11'4	253	0'00295	1'37	1'148	3'1x10 ⁻⁵
0'955	183	10'7	203	0'00331	0'88	1'174	3'3x10 ⁻⁵
0'945	156	10'2	170	0'00412	0'68	1'200	2'7x10 ⁻⁵
0'935	135	9'9	146	0'00470	0'56	1'225	4'4x10 ⁻⁵
0'925	120	9'5	128	0'00538	0'50	1'248	4'3x10 ⁻⁵
0'915	108	9'2	114	0'00590	0'46	1'270	5'7x10 ⁻⁵
0'905	86'2	8'7	97'1	0'00687	1'00	1'300	13'5x10 ⁻⁵
0'88	52'0	7'3	69'1	0'00984	2'19	1'453	8'3x10 ⁻⁵
0'80	37'0	6'0	44'5	0'0127	1'35	1'595	8'7x10 ⁻⁵
0'72	28'4	5'4	32'7	0'0140	0'99	1'730	13'6x10 ⁻⁵
0'64	22'7	4'8	25'6	0'0152	0'75	1'873	19'1x10 ⁻⁵
0'56	18'7	4'3	20'7	0'0163	0'585	2'023	25'1x10 ⁻⁵
0'48	15'6	3'8	17'2	0'0173	0'515	2'188	39'4x10 ⁻⁵
0'40	13'1	3'3	14'4	0'0185	0'440	2'378	32'5x10 ⁻⁵
0'32	11'0	2'9	12'0	0'0193	0'440	2'612	45'3x10 ⁻⁵
0'24	9'1	2'5	10'1	0'0202	0'400	2'923	88'1x10 ⁻⁵
0'16	7'1	1'8	8'1	0'0219	0'525	3'322	
0'08							

Tabla 57

Computación resumida del sistema poroso del catalizador D,
según el modelo de poros cilíndricos.

P/Po	r_p ° (A)	Vads. (mls)	\bar{r}_p ° (A)	ΣV_p (mls)	Δt	R (adi)	$\frac{\Delta V_p}{\Delta r_p}$
1'000	1901	36'4	3781	0'000202	0'67	1'011	
0'995	847	36'2	1274	0'000481	1'16	1'053	2x10 ⁻⁶
0'985	394	36'0	520	0'000987	1'13	1'090	4x10 ⁻⁶
0'975	284	35'7	339	0'00150	1'53	1'121	8x10 ⁻⁶
0'965	223	35'4	253	0'00203	1'37	1'148	1'3x10 ⁻⁵
0'955	183	35'1	203	0'00257	0'88	1'174	3'3x10 ⁻⁵
0'945	156	34'8	170	0'00348	0'68	1'200	3'5x10 ⁻⁵
0'935	135	34'3	146	0'00423	0'56	1'225	5'0x10 ⁻⁵
0'925	120	33'9	128	0'00498	0'50	1'248	7'9x10 ⁻⁵
0'915	108	33'5	114	0'00594	0'46	1'270	11'4x10 ⁻⁵
0'905	86'2	33'0	97'1	0'00788	1'00	1'300	37'8x10 ⁻⁵
0'88	52'0	32'0	69'1	0'0161	2'19	1'453	16'2x10 ⁻⁵
0'80	37'0	28'2	44'5	0'0217	1'35	1'595	31'7x10 ⁻⁵
0'72	28'4	25'7	32'7	0'0264	0'99	1'730	65'2x10 ⁻⁵
0'64	22'7	23'6	25'6	0'0320	0'75	1'873	25'1x10 ⁻⁵
0'56	18'7	21'3	20'7	0'0464	0'585	2'023	25'7x10 ⁻⁵
0'48	15'6	16'3	17'2	0'0566	0'515	2'188	89'9x10 ⁻⁵
0'40	13'1	12'5	14'4	0'0594	0'440	2'378	42'6x10 ⁻⁵
0'32	11'0	10'8	12'0	0'0605	0'440	2'612	99'7x10 ⁻⁵
0'24	9'1	9'5	10'1	0'0623	0'400	2'923	10x10 ⁻⁶
0'16	7'1	8'1	8'1	0'0624	0'525	3'322	
0'08		6'7					

Tabla 58

Computación resumida del sistema poroso del catalizador F,
según el modelo de poros cilíndricos.

P/Po	r_p (Å)	Vads. (mls)	\bar{r}_p (Å)	ΣV_p (mls)	Δt	R (adi)	$\frac{\Delta V_p}{\Delta r_p}$
1'000		326'0	3781	0'00152	0'67	1'011	2'6x10 ⁻⁶
0'995	1901	325'0	1274	0'00480	1'16	1'053	20x10 ⁻⁶
0'985	847	323'0	520	0'00986	1'13	1'090	1'1x10 ⁻⁴
0'975	394	320'0	339	0'0220	1'53	1'121	2'0x10 ⁻⁴
0'965	284	313'0	253	0'0343	1'37	1'148	2'7x10 ⁻⁴
0'955	223	306'0	203	0'0450	0'88	1'174	5'4x10 ⁻⁴
0'945	183	300'0	170	0'0596	0'68	1'200	5'3x10 ⁻⁴
0'935	156	292'0	146	0'0707	0'56	1'225	11'4x10 ⁻⁴
0'925	135	286'0	128	0'0878	0'50	1'248	14'4x10 ⁻⁴
0'915	120	277'0	114	0'105	0'46	1'270	52'8x10 ⁻⁴
0'905	108	268'0	97'1	0'194	1'00	1'300	108x10 ⁻⁴
0'88	86'2	223'0	69'1	0'429	2'19	1'453	26'5x10 ⁻⁴
0'80	52'0	115'0	44'5	0'519	1'35	1'595	11'9x10 ⁻⁴
0'72	37'0	71'0	32'7	0'537	0'99	1'730	5'5x10 ⁻⁴
0'64	28'4	56'8	25'6	0'542	0'75	1'873	5'9x10 ⁻⁴
0'56	22'7	49'0	20'7	0'545	0'585	2'023	
0'48	18'7	43'0	17'2		0'515	2'188	
0'40	15'6	40'0	14'4		0'440	2'378	
0'32	13'1	36'0	12'0		0'440	2'612	
0'24	11'0	33'0	10'1		0'400	2'923	
0'16	9'1	30'0	8'1		0'525	3'322	
0'08	7'1	25'0					

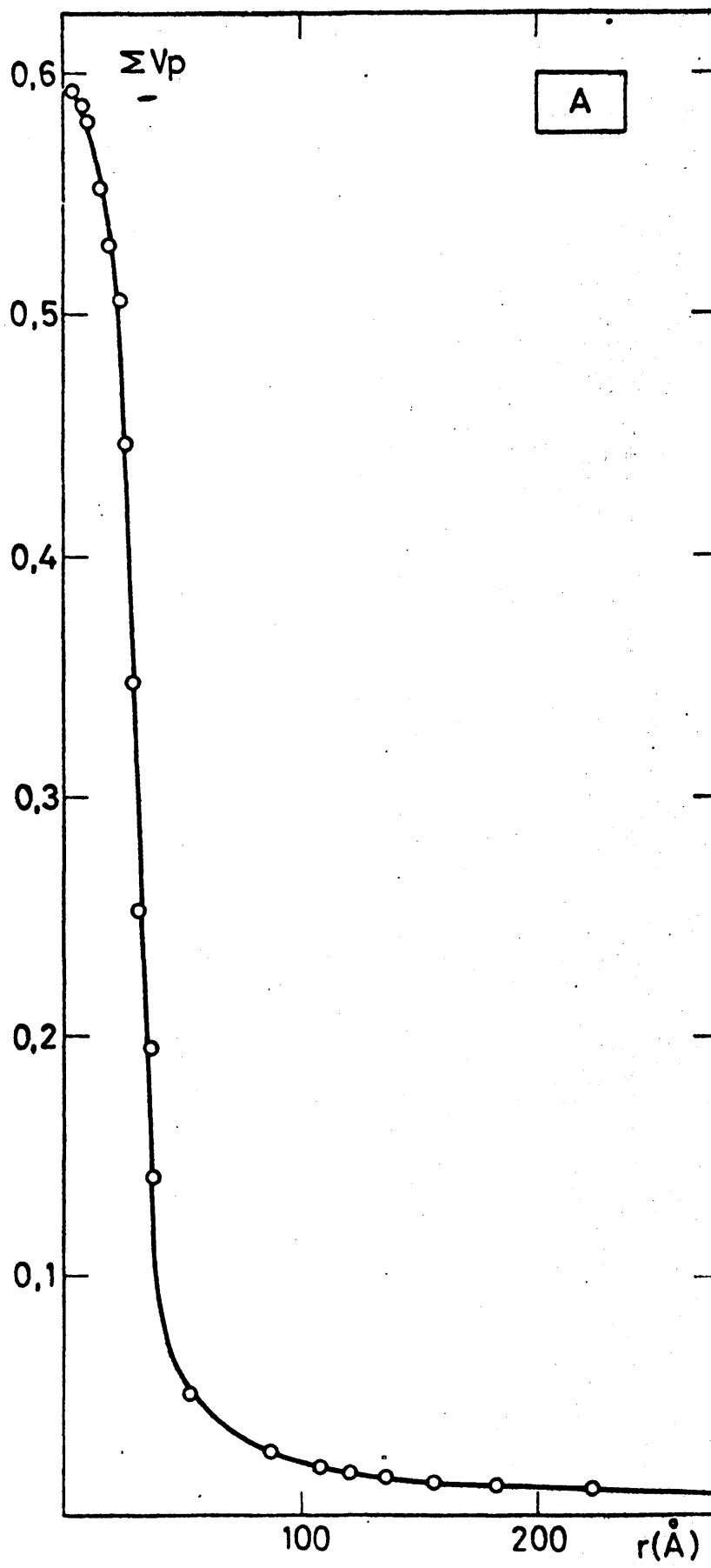


Figura 105.- Vol. acum. poros cilíndricos cat. A.

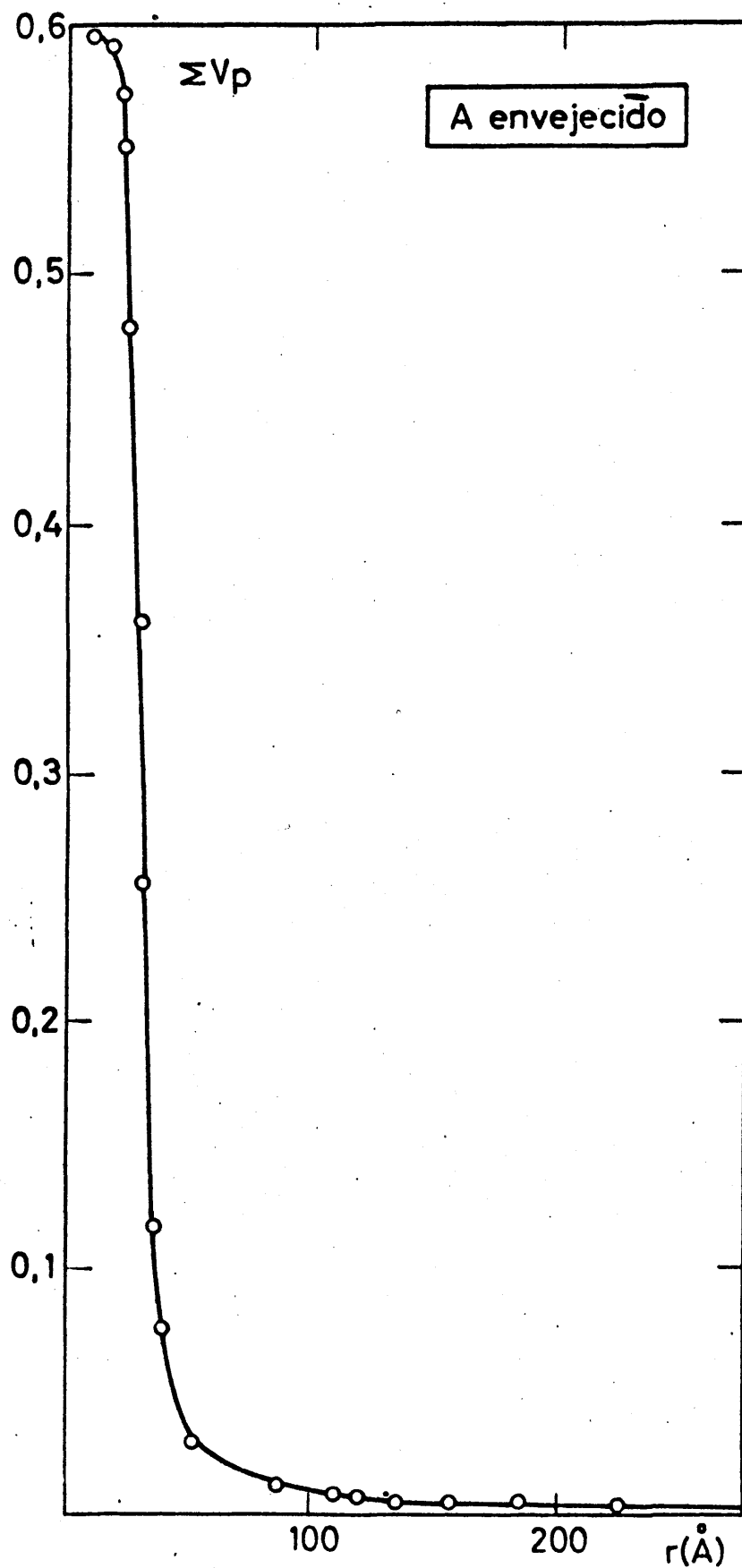


Figura 106.- Vol. acum. poros cilíndricos Cat. A envejecido.

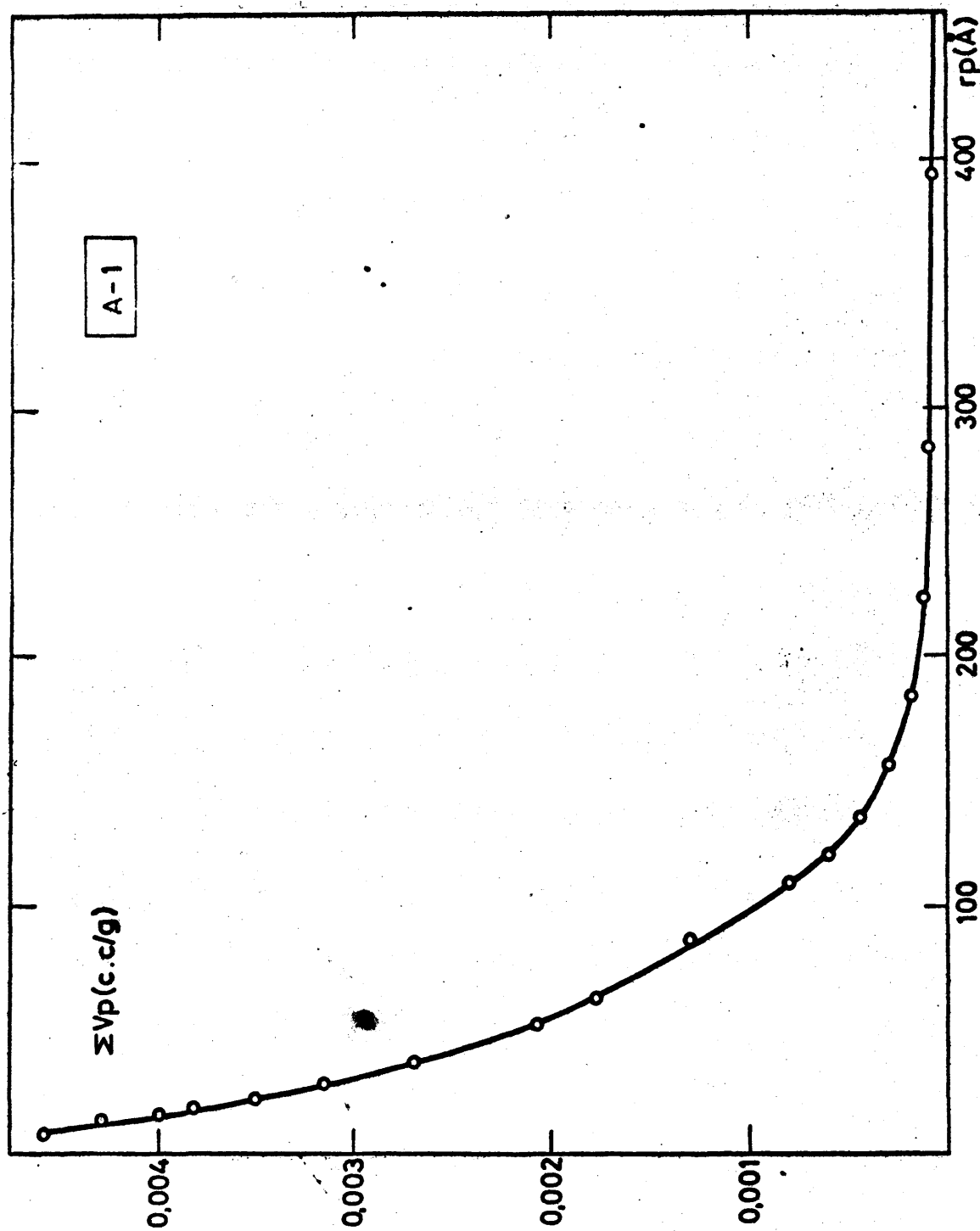


Figura 107,- Vol. acum. poros cilíndricos cat. A.1

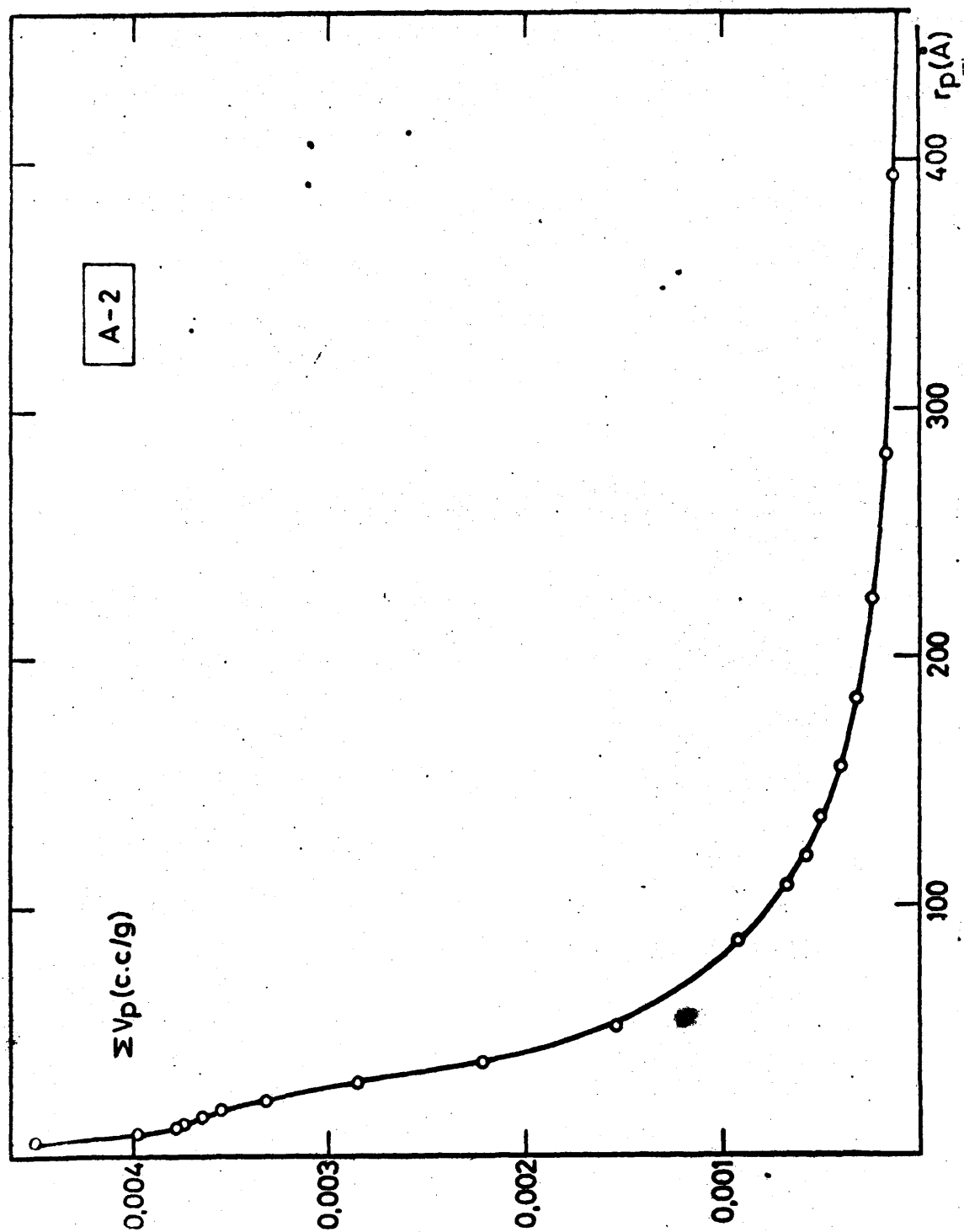


Figura 108.- Vol. acum. poros cilíndricos cat. A.2

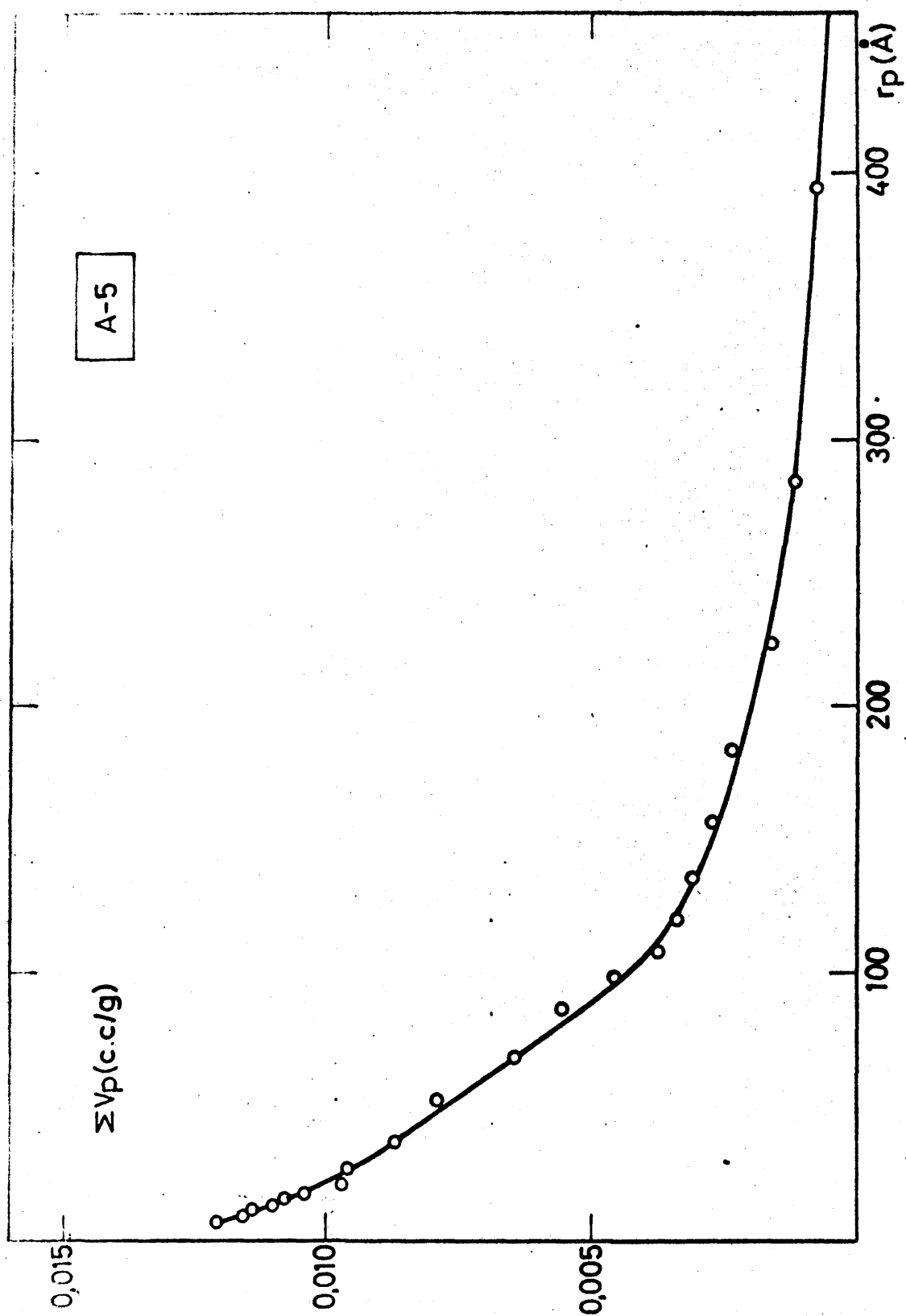


Figura 109.- Vol. acum. poros cilíndricos cat. A.5

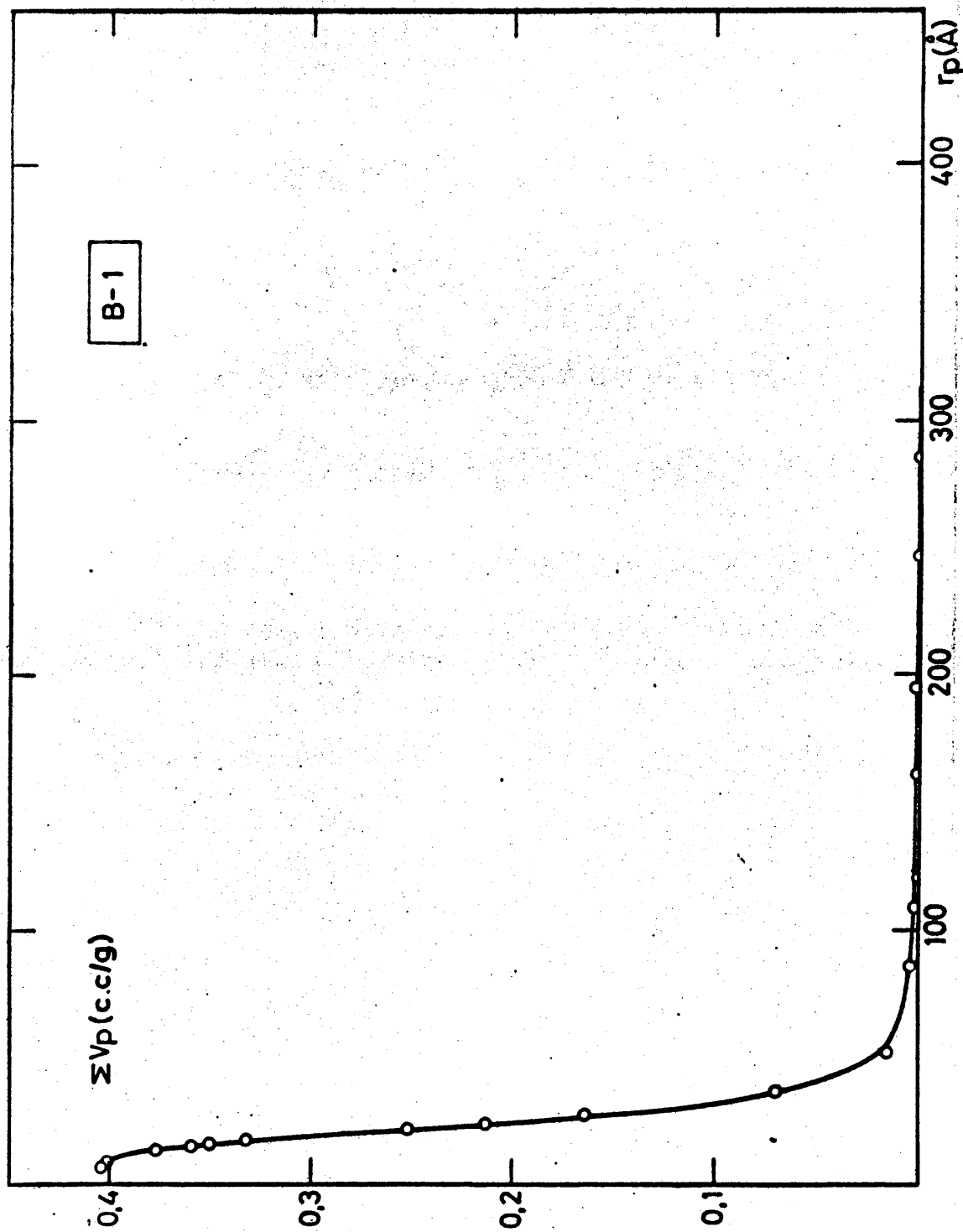


Figura 110.- Vól. acum. poros cilíndricos cat. B.1

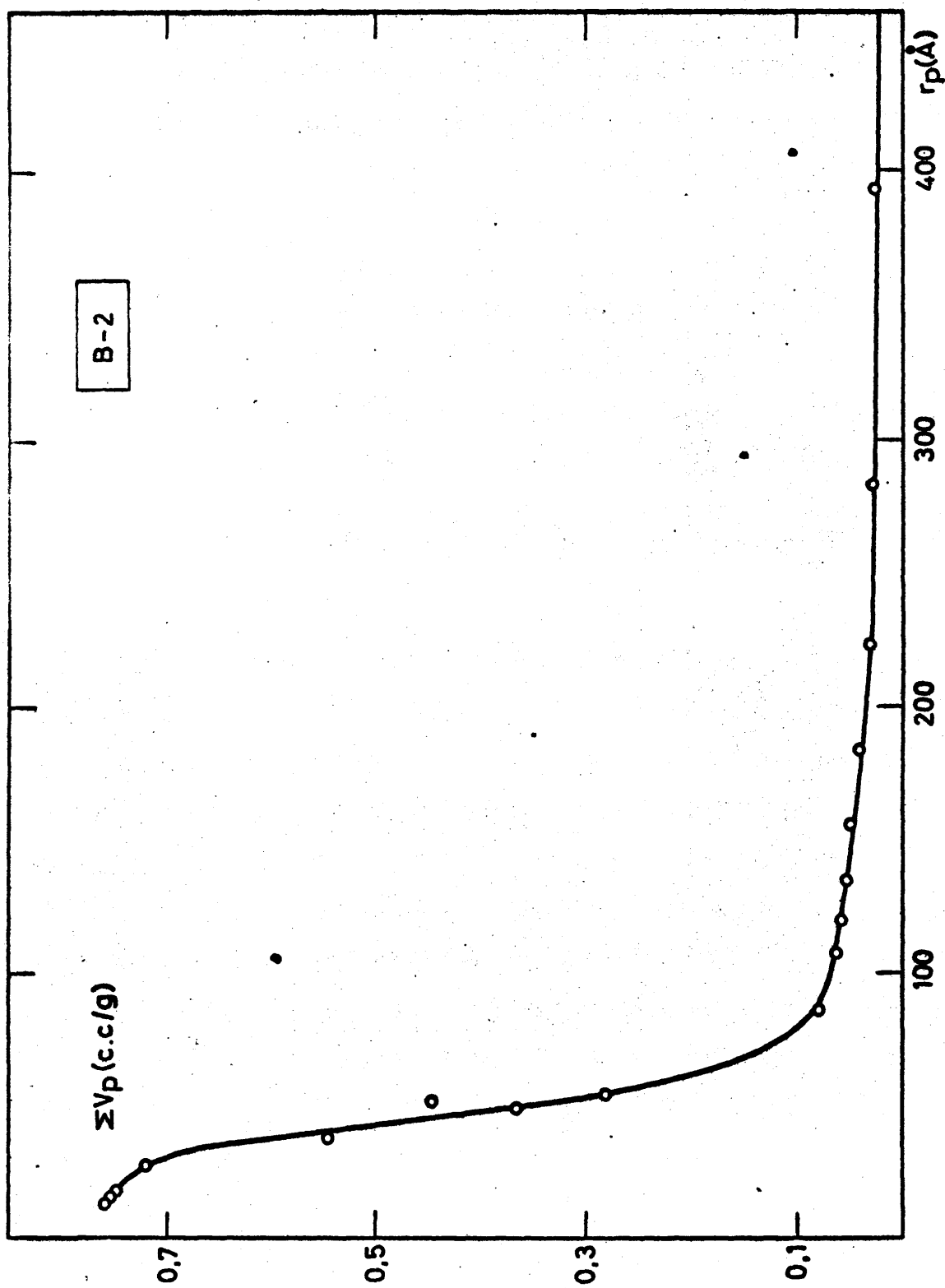


Figura 111.- Vol. acum. poros cilíndricos cat. B.2

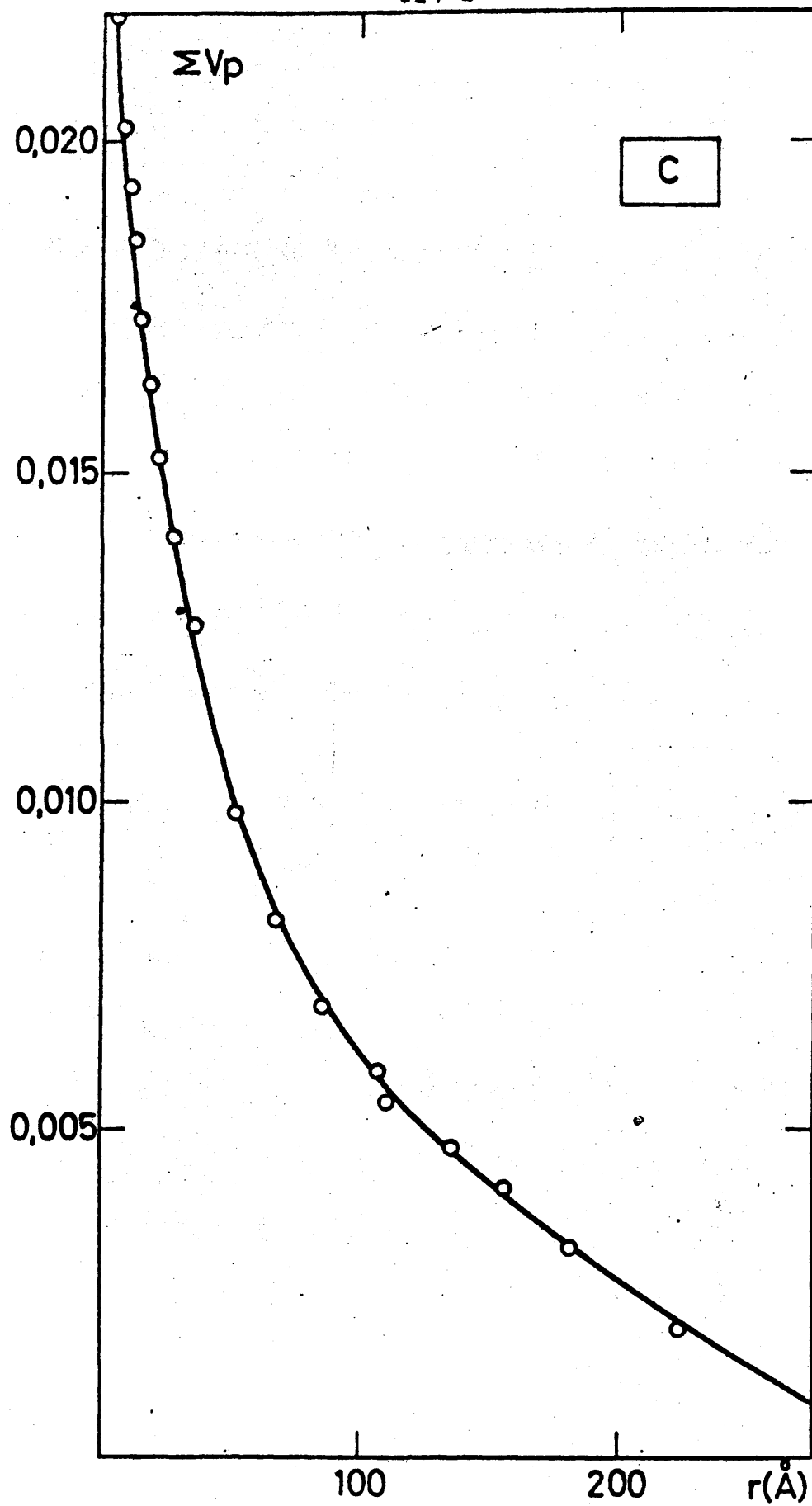


Figura 112.- Vol. acum. poros cilíndricos cat. C

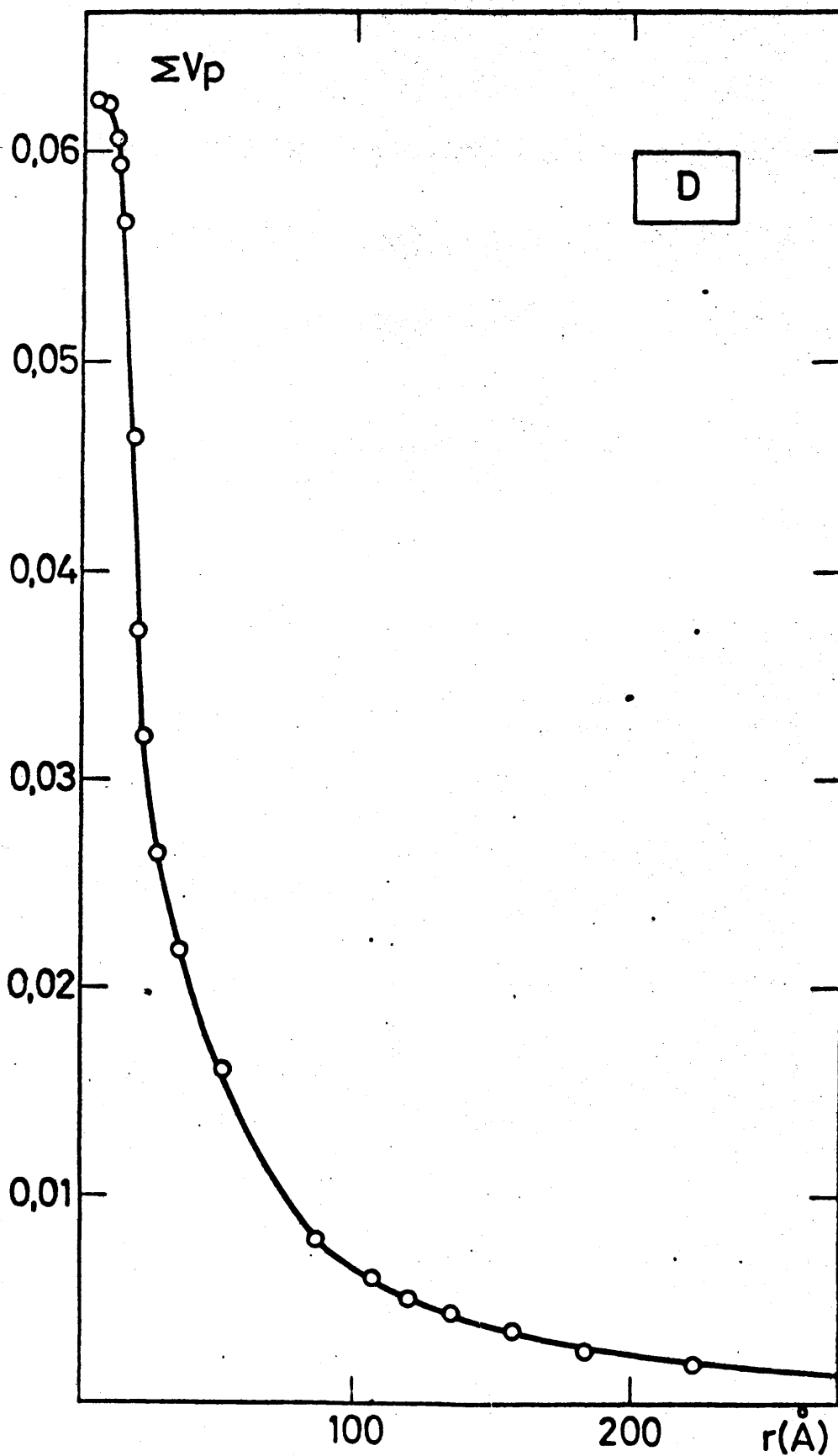


Figura 113.- Vol. acum. poros cilíndricos cat. D

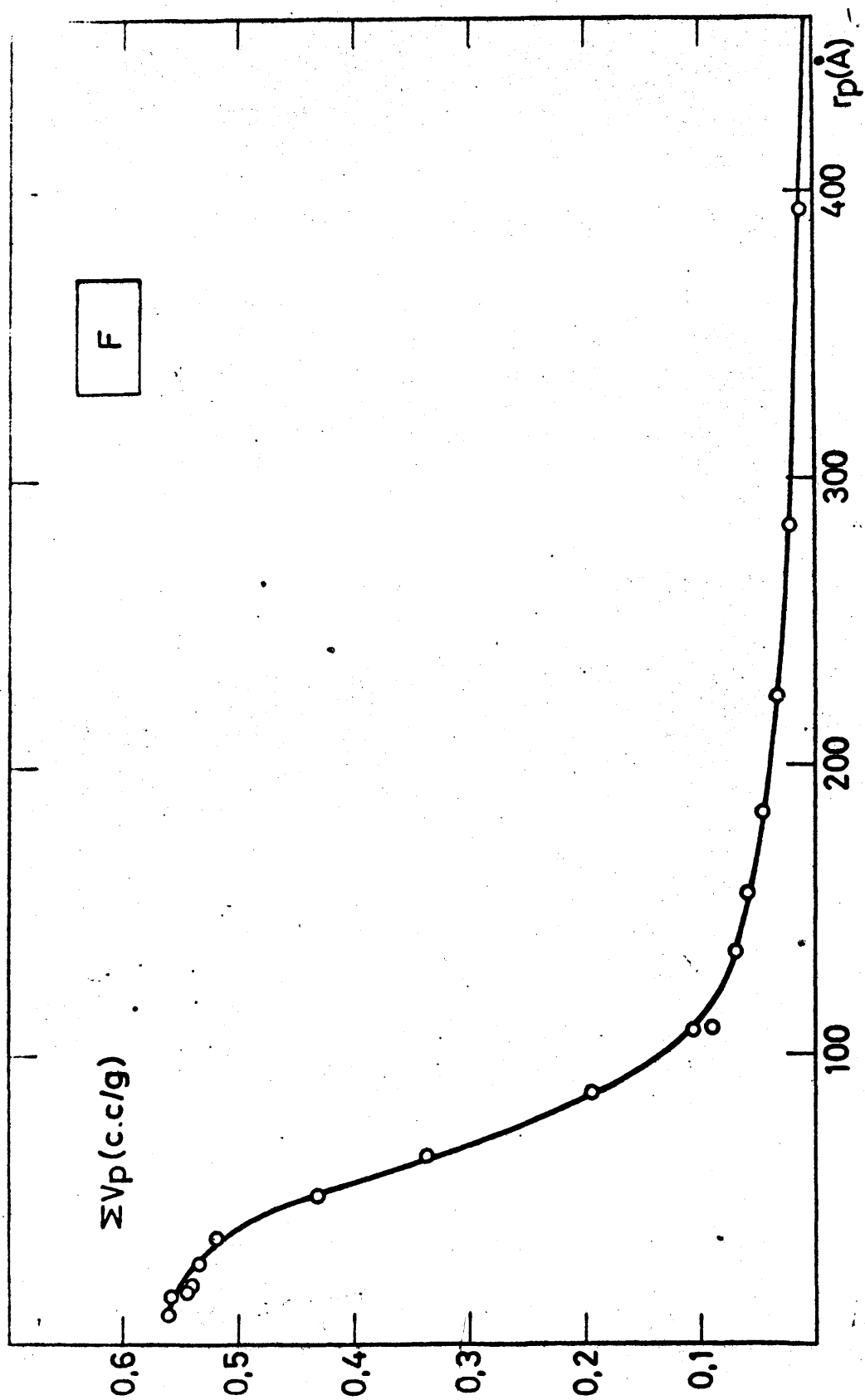


Figura 114.- Vol. acum. poros cilíndricos cat. F

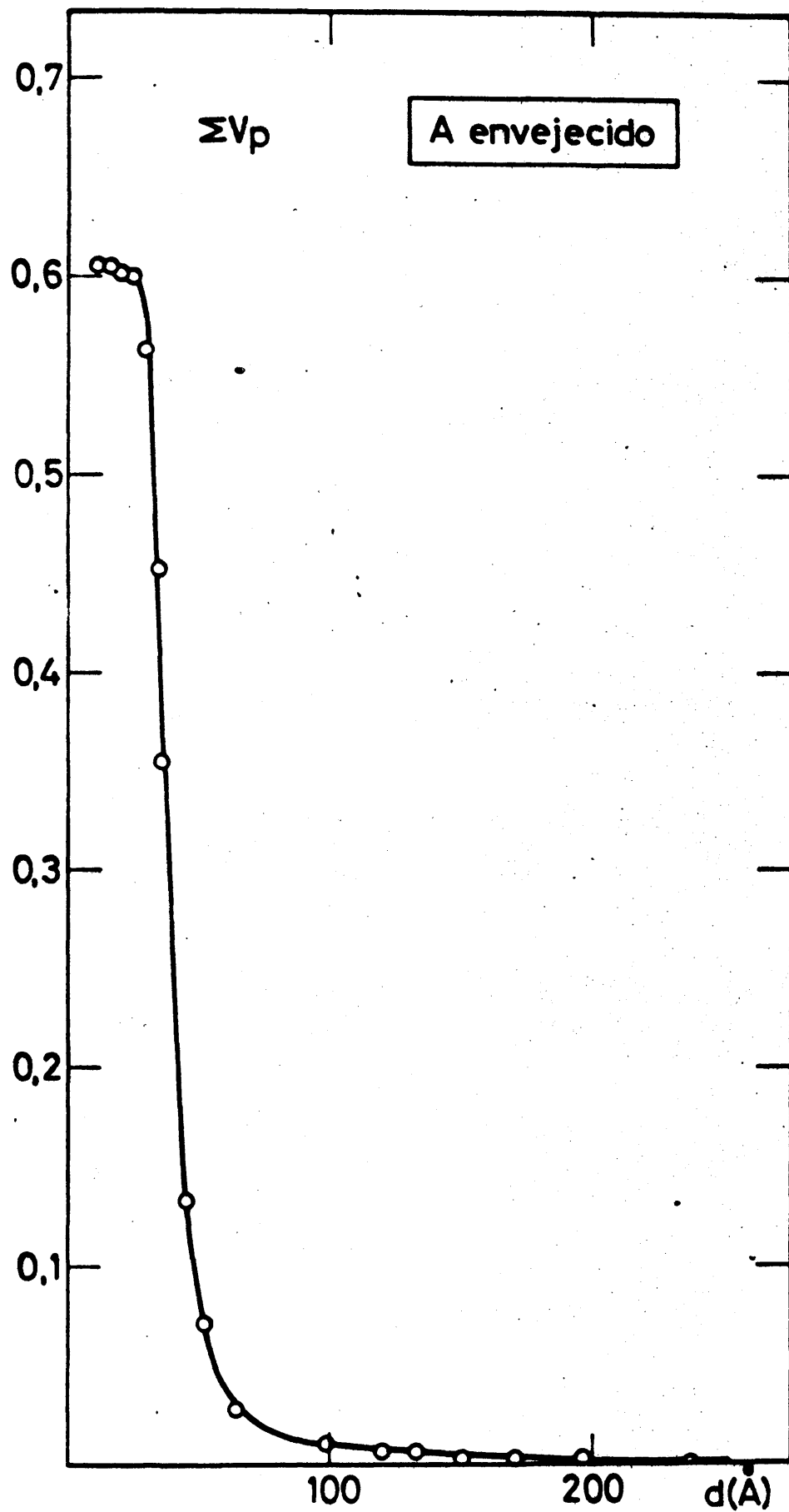


Figura 115.- Vol. acum. poros "slit-shaped" cat. A env.

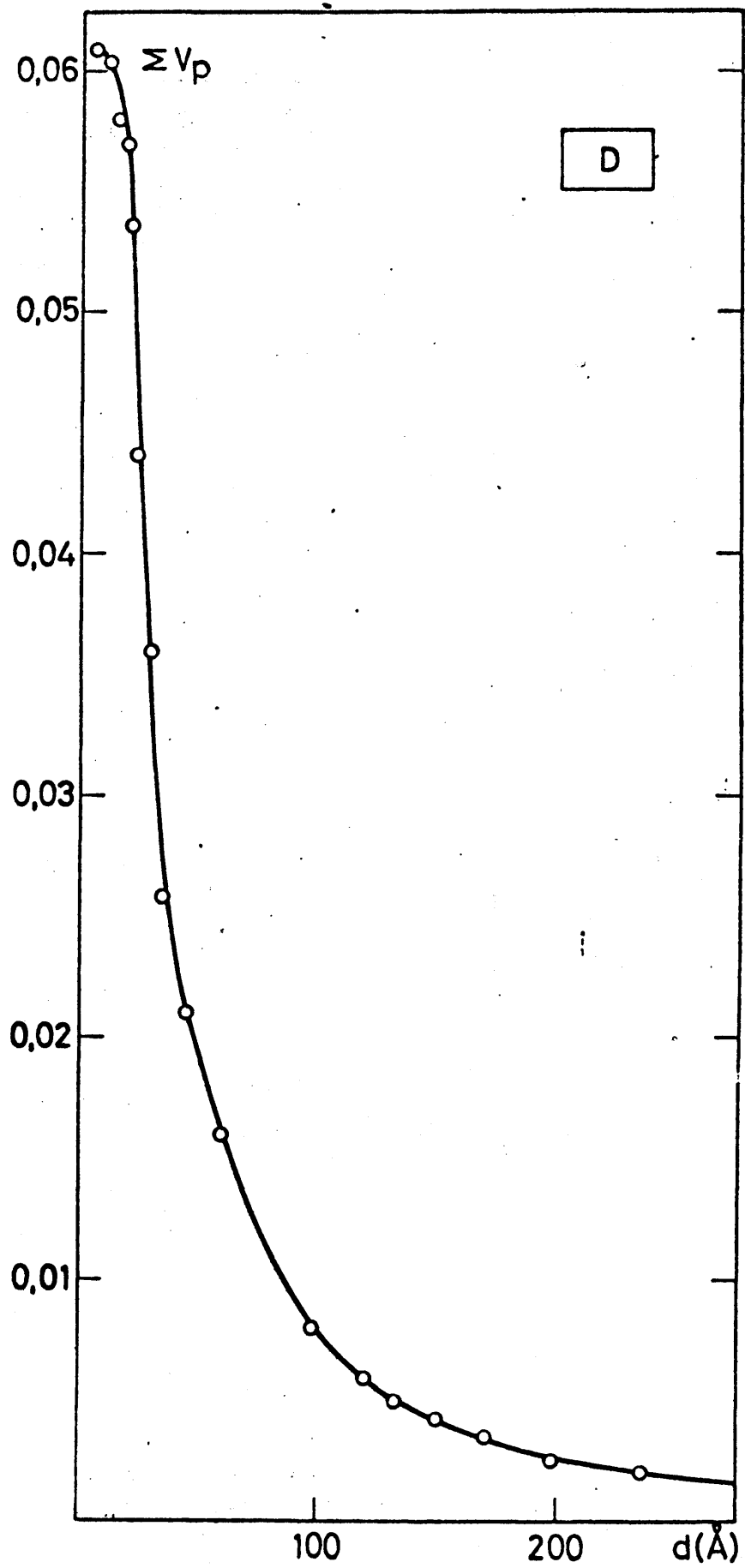


Figura 116.- Vol. acum. poros "slit-shaped" cat. D

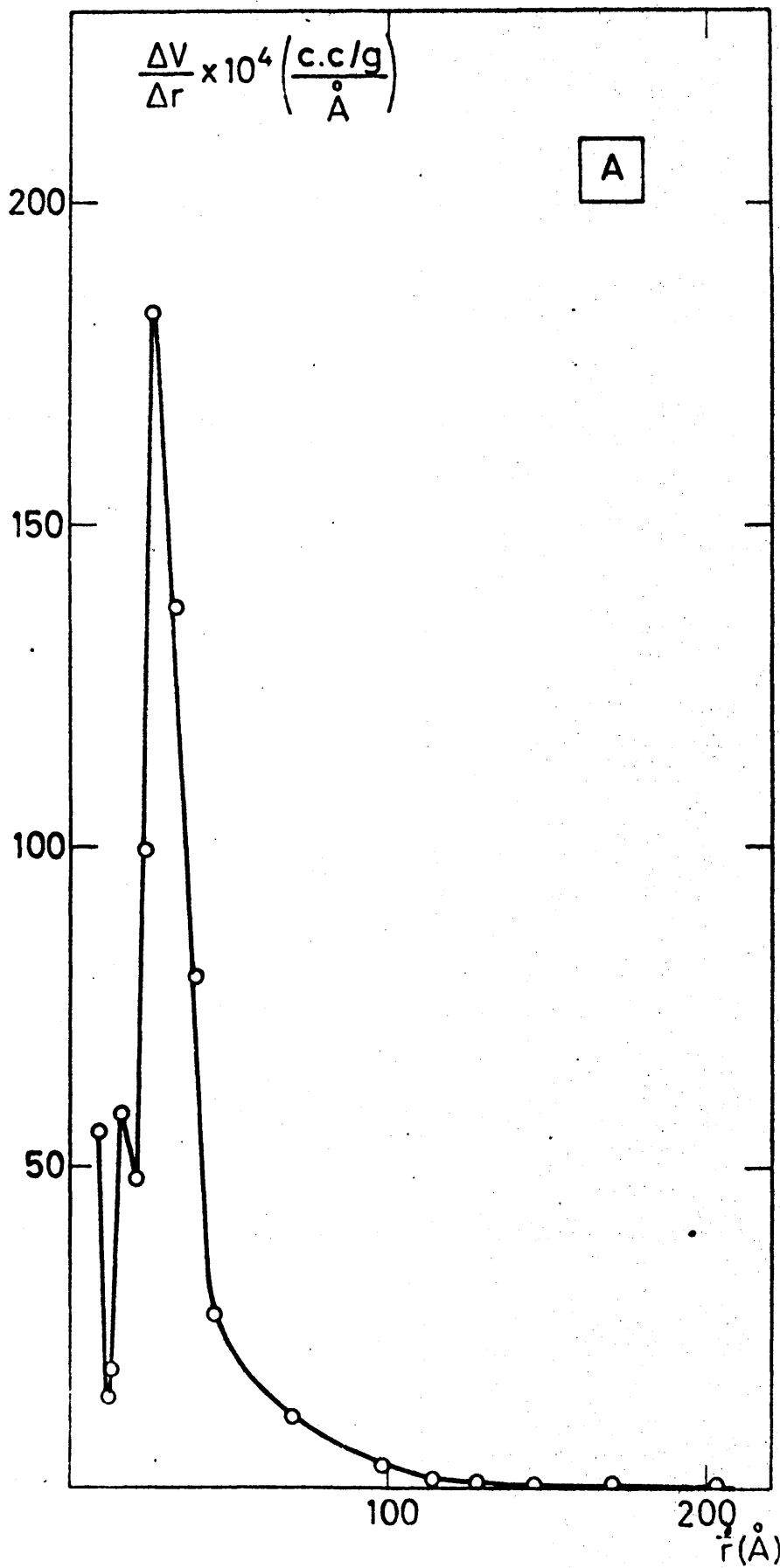


Figura 117.- Curva dist. poros cilíndricos cat. A

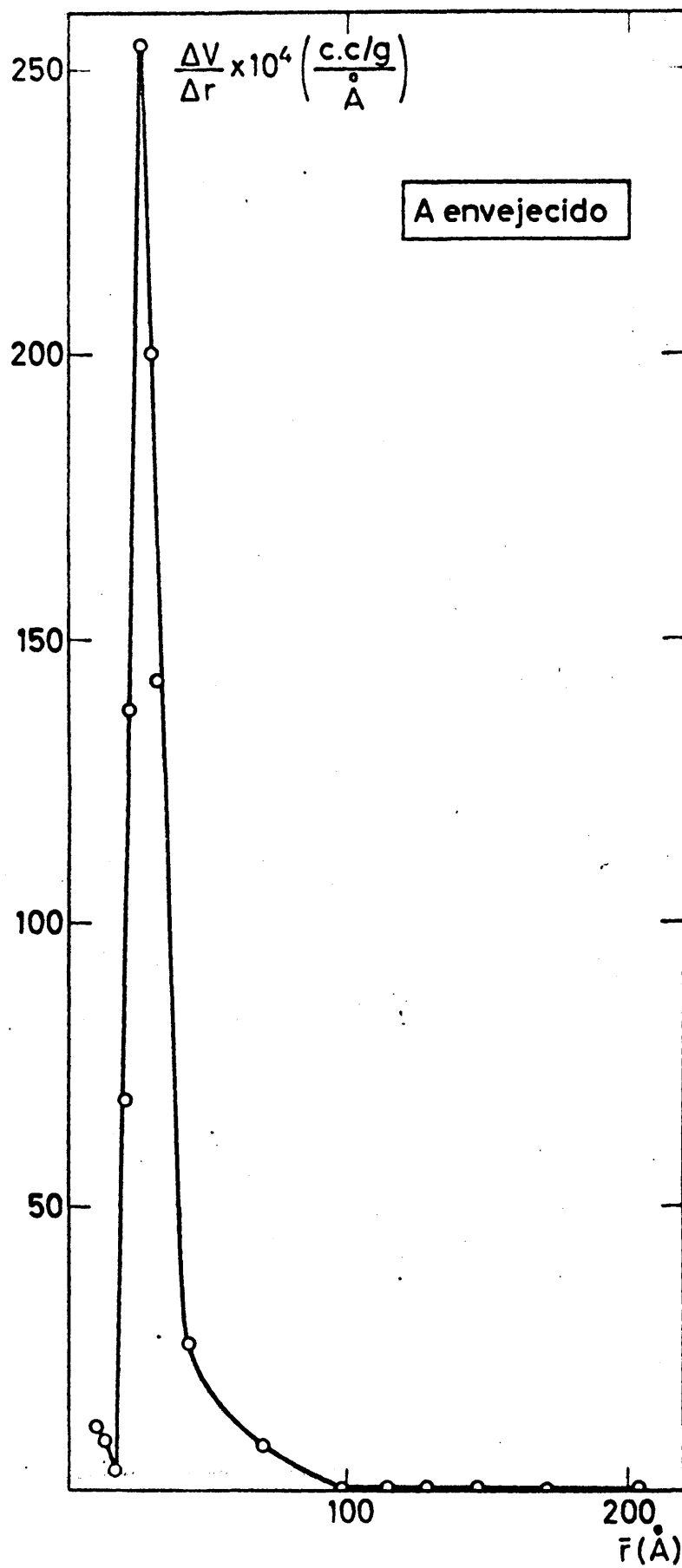


Figura 118.- Curva dist. poros cilíndricos cat. A envej.

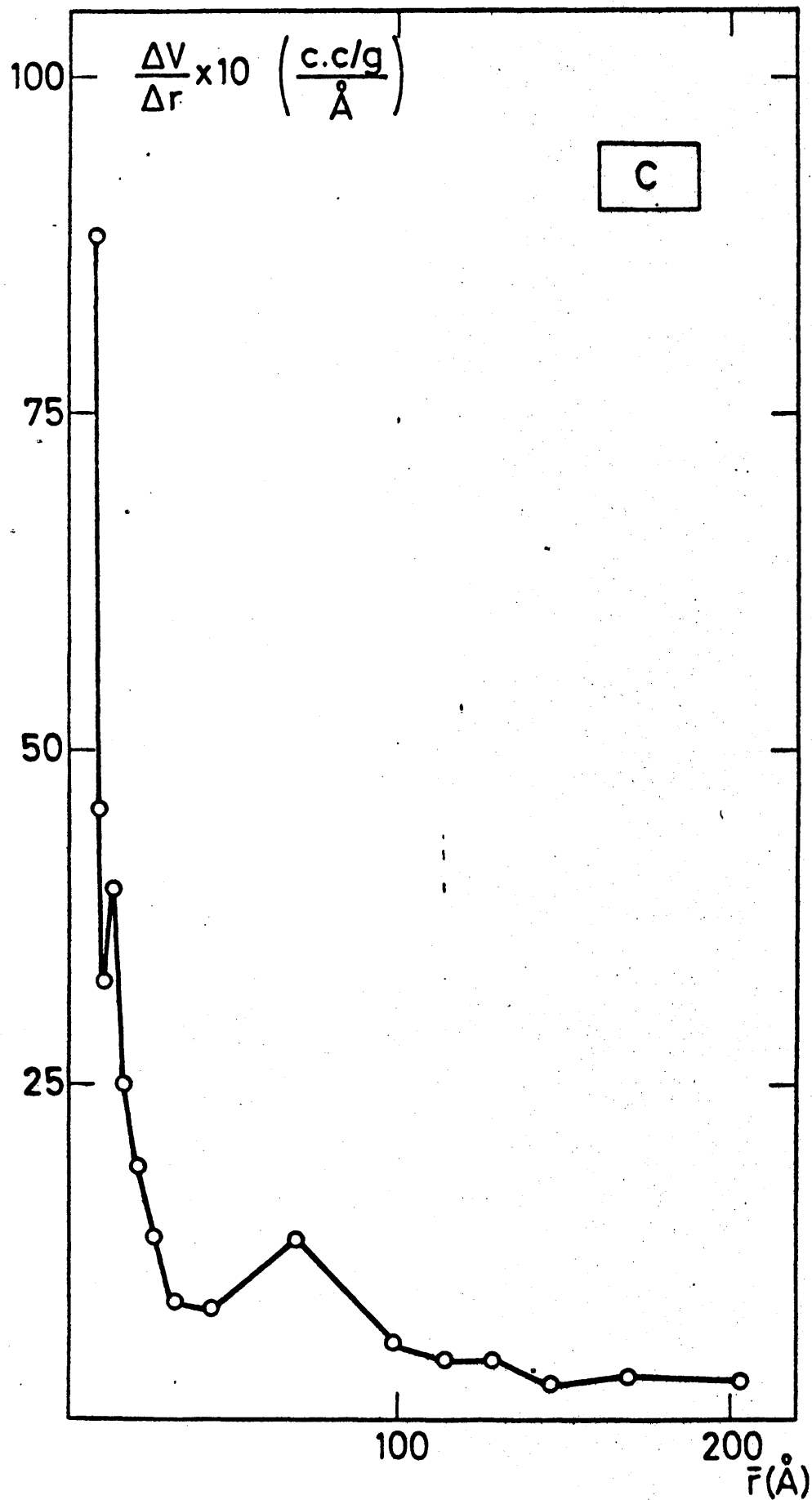


Figura 119.- Curva dist. poros cilíndricos cat. C

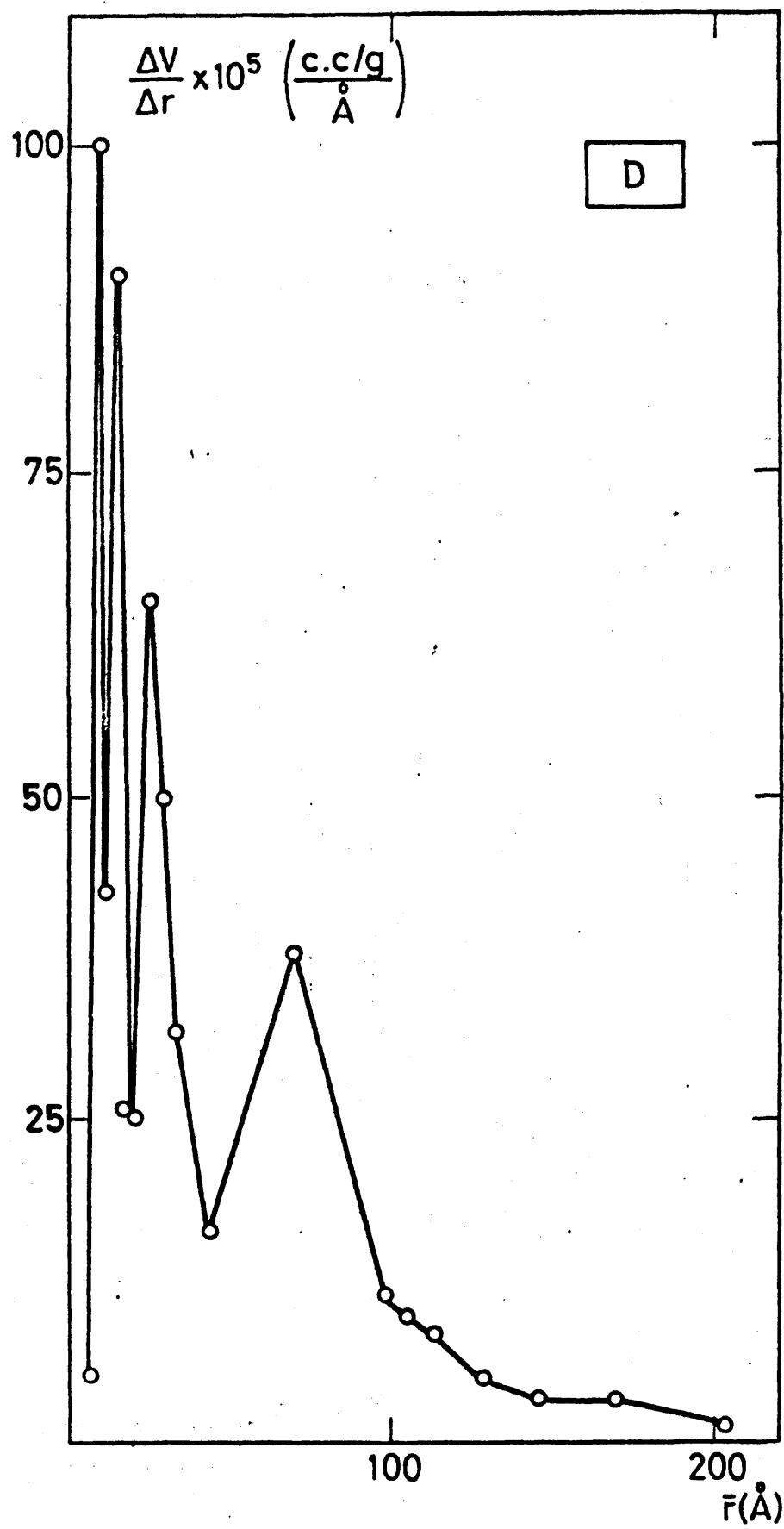


Figura 120.- Curva dist. poros cilíndricos cat. D

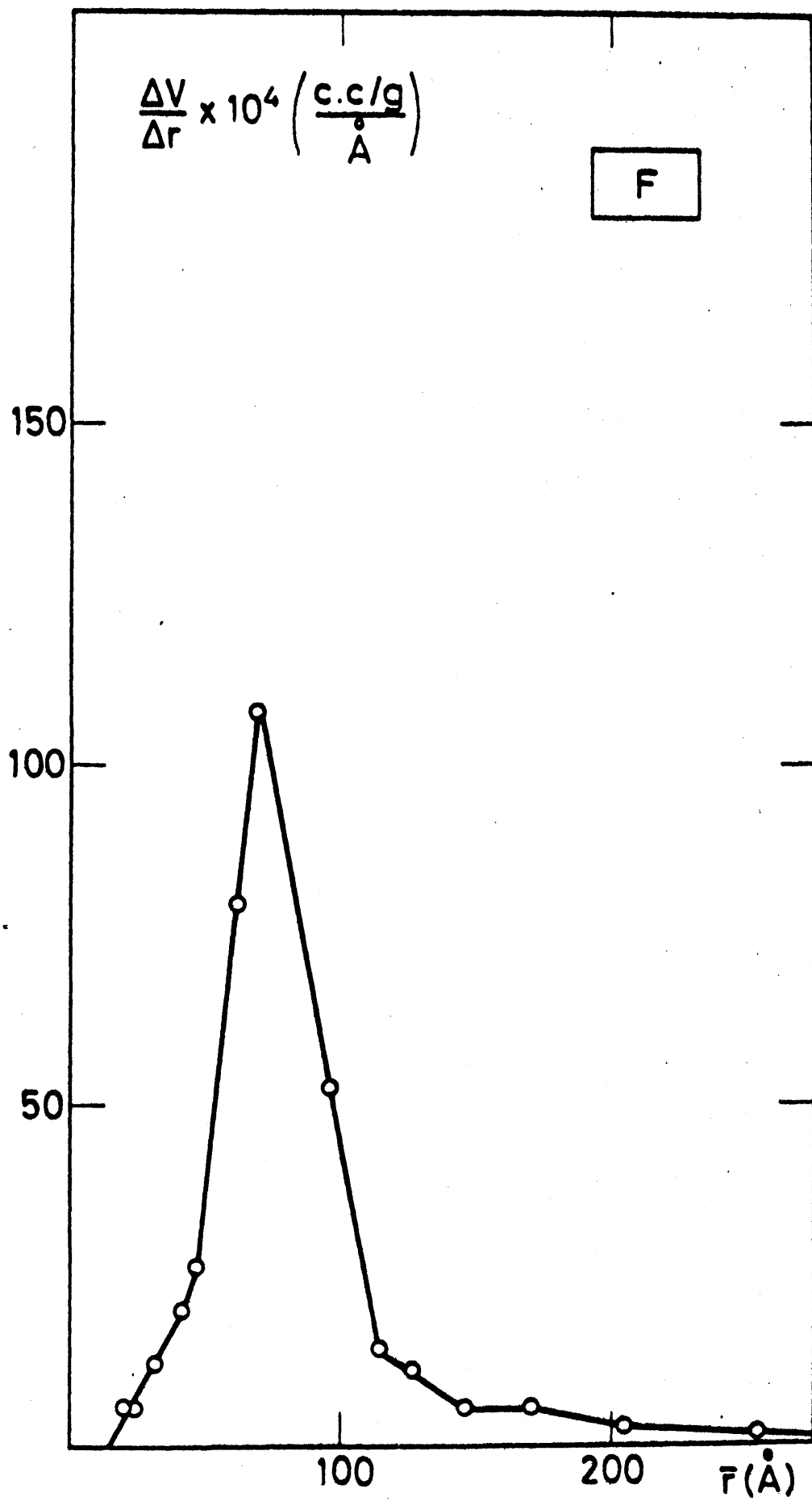


Figura 121.- Curva dist. poros cilíndricos cat. F.

VII

CONCLUSIONES

Se ha realizado un estudio completo de las características físicas y químicas de numerosos ortofosfatos de aluminio, gelificados y no gelificados, con vistas a la utilización de estos compuestos como catalizadores en procesos orgánicos de proyección técnica.

Las investigaciones realizadas conducen a las siguientes conclusiones:

1^a) Pueden obtenerse ortofosfatos de aluminio con distintos grados de gelificación (deducible de sus superficies específicas y de sus volúmenes de poros) por tratamiento de soluciones que contienen cloruro de aluminio hexahidrato y ácido ortofosfórico con distintos reactivos orgánicos e inorgánicos: óxido de etileno, acetona, alcohol isopropílico, hidróxido amónico e hidróxido sódico.

2^a) El reactivo precipitante, las condiciones de operación y el tratamiento térmico a que se someta el gel después de separado influye de modo decisivo en las características generales de los fosfatos de aluminio respectivos. Entre los factores más destacados cabe señalar la naturaleza del reactivo gelificante: los obtenidos por precipitación con óxido de etileno (A, B, E y H) poseen un área superficial notablemente superior a los que se separan con otras bases. No obstante, la proporción de reactivo no es crítica - dentro de ciertos límites-, de modo que el catalizador A preparado con sólo el 65% del óxido de alqueno utilizado en el caso del B, posee una superficie específica igual a la de éste. La sustitución del citado oxirano por otros éteres -por ejemplo, dioxano (catalizador D)- hace disminuir de modo notable la superficie del material obtenido; a resultados análogos se

llega actuando en presencia de otros agentes de gelificación (acetona en solución concentrada, hidróxido amónico, hidróxido potásico, etc.) Cabe destacar en este sentido que la precipitación con amoniaco a pH controlado ($4 \leq \text{pH} \leq 8$) conduce a geles -compuestos F- cuya superficie específica ($156 \text{ m}^2/\text{g}$) es superior a la que poseen muchas alúminas utilizadas habitualmente como catalizadores de craqueo ($130\text{-}140 \text{ m}^2/\text{g}$).

3^a) La influencia del agente de precipitación se hace sentir asimismo en las características de los sistemas porosos que presentan los fosfatos resultantes. Puede observarse que los separados con dioxano y acetona -catalizadores D y G, respectivamente- poseen una densidad y un volumen de poros muy semejantes a los determinados en el fosfato de aluminio comercial -compuesto C-; la precipitación con dichos reactivos no conduce, por consiguiente, a geles de textura comparable a los obtenidos con óxido de etileno o hidróxido amónico.

4^a) El grado de envejecimiento de los catalizadores a la temperatura ambiente es poco importante. Si el área superficial de los compuestos obtenidos con óxido de etileno decrece en un 15-20% en periodos de 20-22 meses, los que resultan de la precipitación con hidróxido amónico sólo lo hacen en un 10%; las superficies específicas alcanzadas permanecen invariables en el tiempo aún después de dos operaciones consecutivas de craqueo con sendas regeneraciones intermedias del catalizador por eliminación en corriente de oxígeno del carbón depositado sobre su superficie.

5^a) La influencia de la temperatura de calcinación varía con las condiciones de preparación del catalizador. La superficie específica de los obtenidos por gelificación con óxido de etileno -sin lavado posterior con alcohol isopropílico, serie H- crece con la temperatura hasta los 200°C , disminuye para valores superiores a éste y vuelve a alcanzar cifras que exceden los $200 \text{ m}^2/\text{g}$, a $650\text{-}700^\circ\text{C}$. Por el contrario, los precipitados con el sistema acetona-alcohol isopropílico

-serie G-, que muestran un área superficial de tipo medio entre 200° y 300°C, se tornan muy compactos a temperaturas comparables a las de craqueo (650°C).

6^a) Los ortofosfatos de aluminio gelificados son especialmente sensibles al depósito de carbón; basta un contenido de carbón superficial del orden del 2%, para que sus superficies específicas y el volumen de sus sistemas porosos desciendan a valores inaprovechables. No obstante, como se indica en la conclusión cuarta, poseen una gran capacidad de regeneración sin pérdidas de área superficial, después de repetidas operaciones en este sentido.

7^a) Las curvas integral ΣV_p (ml/g) vs. d (Å) y diferencial $\Delta V_p / \Delta d$ (ml/Å) vs. d (Å) de distribución de poros de los catalizadores estudiados suministran una información completa sobre la naturaleza de sus sistemas porosos.

El catalizador A presenta un volumen total de poros del orden de 0'65 ml/g y su distribución diferencial posee un máximo muy acentuado para una distancia de separación entre platos de 45 Å. La presencia de cantidades variables de carbono en este tipo de material -catalizadores A.1, A.2, y A.5- anula prácticamente su sistema poroso; en el caso del compuesto A.1 el volumen total acumulado no alcanza $6 \cdot 10^{-3}$ ml/g. Los diagramas diferenciales de estos tres catalizadores presentan sus máximos para valores de \bar{d} menores que 50 Å.

8^a) La serie de catalizadores B muestra valores muy elevados de ΣVP -superiores a 0'9- de los más altos encontrados en catalizadores heterogéneos; por otra parte, la curva diferencial correspondiente acusado para \bar{d} igual a 60 Å. Su envejecimiento durante 22 meses a la temperatura ambiente no provoca un cambio en el hábito de la curva que representa el volumen acumulado de poros, pero hace descender la calidad del producto como catalizador: Así, para $d=25$ Å, el valor ΣV_p cae hasta 0'85. Las gráficas diferenciales, aunque análogas

en forma, no lo son en cuanto a magnitud; este hecho denuncia asimismo la inferior calidad del producto envejecido desde el punto de vista de su capacidad como catalizador.

El lavado con alcohol isopropílico antes de la calcinación del gel es condición indispensable para la formación de un sistema poroso satisfactorio. Así, en el compuesto B.1, no sometido al citado tratamiento previo, el volumen de poros decrece considerablemente respecto al de B: con referencia a una d concreta $-d=25\text{\AA}-$, el valor de ΣV_p igual a 0'32, es muy inferior al hallado en el caso anterior. Las discrepancias entre éste y el B.2, son menos notorias: Si ΣV_p es igual a 0'75, la distribución de poros es también bastante análoga.

Es interesante destacar que las conclusiones séptima y octava muestran gran volumen de poros aprovechables por debajo de los 100\AA .

9^a) El fosfato de aluminio comercial -compuesto C- posee un volumen acumulado de poros muy reducido; para 25\AA , por ejemplo, es inferior a $1,5 \cdot 10^{-2}$ ml. Por otra parte, la curva V_p vs. d muestra en hábito distinto de los anteriores: inicia su ascenso a 300\AA y no a 100\AA como ocurre en los casos precedentes.

10^a) Por cuanto el volumen acumulado de poros en los catalizadores precipitados con dioxano -compuesto D- es inferior a 0'2 ml/g. son previsibles escasas conversiones en las operaciones de craqueo llevadas a cabo con su concurso. No obstante, por su superficie específica -del orden de $40\text{m}^2/\text{g}$ - puede presentar utilidad como catalizador en distintos tipos de reacciones.

La gelificación del ortofosfato de aluminio con hidróxido amónico conduce al denominado catalizador F, de superficie específica $156\text{m}^2/\text{g}$; cuyo sistema poroso reviste especial interés: para una d de 25\AA , su volumen acumulado de poros alcanza valores de 0'50, con una curva de distribución análoga a la de los fosfatos precipitados con reactivos or-

gánicos y marcadamente distinta del producto comercial.

11^a) Como resumen de cuanto antecede, los fosfatos obtenidos por gelificación con un fuerte exceso de óxido de etileno poseen volúmenes de poros utilizables muy elevados. Dicho volumen decrece con la cantidad de reactivo gelificante, con la no utilización de alcohol isopropílico como agente de lavado y si se omite la calcinación a las temperaturas indicadas; aún en tales casos, los sistemas porosos resultantes son suficientemente satisfactorios. Por el contrario, estas modificaciones del método preparativo original no afecta de modo decisivo la superficie específica de los compuestos.

La deposición de carbono reduce el volumen del sistema poroso del material, si bien éste es fácilmente regenerable en corriente de oxígeno.

12^a) Las conclusiones que se derivan del estudio de los sistemas porosos presentes en los ortofosfatos de aluminio recogidas en párrafos precedentes, se han obtenido utilizando un modelo de platos paralelos para el tratamiento matemático del problema. Por cuanto los sistemas de adsorción-desorción de los distintos materiales objeto de estudio muestran un ciclo de histéresis distinto de todos los tipificados- y por consiguiente dichos catalizadores deben poseer sistemas porosos de tipo intermedio- se ha realizado asimismo un estudio comparativo de las distribuciones de poros resultantes de adoptar un modelo de platos paralelos o de poros cilíndricos. En todos los casos investigados no se observan diferencias apreciables. Las curvas integrales de distribución de poros relativas a un mismo catalizador son prácticamente coincidentes.

Los resultados de este estudio demuestran de modo concluyente que, al menos en los fosfatos de aluminio con características de geles, la elección de un determinado modelo para el tratamiento cuantitativo de sus sistemas poro-

sos y, por consiguiente, el empleo de datos (V_{ads} vs P/P_0) procedentes de las ramas de adsorción o de desorción de las isothermas respectivas, no constituyen condiciones críticas.

13^a) Las particularidades de los sistemas porosos presentes en los ortofosfatos de aluminio a que se alude en la conclusión anterior han hecho aconsejable el cálculo de las magnitudes características necesarias para la determinación inequívoca de sus sistemas porosos. Se ha calculado asimismo el espesor estático (t) de la capa multimolecular adsorbida y se han comparado los valores hallados, con los tabulados en la bibliografía para óxidos de aluminio. Si para presiones relativas inferiores a 0'6 la coincidencia entre ambas es absoluta, a partir del mencionado valor se observan diferencias crecientes entre los distintos tipos de ortofosfatos de aluminio y entre ellos, las alúminas. Son los ortofosfatos con características de gel los que presentan las magnitudes más discrepantes en relación con la de éstas.

14^a) Con objeto de establecer el grado de error cometido en el estudio de los sistemas porosos de los ortofosfatos de aluminio, con las magnitudes tabuladas para estos materiales se ha calculado también la distribución de poros del catalizador E -supuestos poros "slit-shaped"- utilizando las magnitudes características ahora determinadas. Las discrepancias entre ambos tipos de distribución no son grandes y aparecen únicamente en los intervalos $65 < d < 80\text{\AA}$ y $d < 25\text{\AA}$.

Se ha calculado asimismo la distribución de poros del catalizador E a partir de las magnitudes características y adoptando un modelo de poros cilíndricos. Los resultados obtenidos concuerdan casi exactamente con los que resultan de aplicar el modelo "slit-shaped".

15^a) Por su importancia en reacciones que transcurren a través de cationes carbonio, la acidez de los ortofosfatos de aluminio objeto de nuestras investigaciones se ha determinado mediante aplicación de los métodos que se indican se

guidamente:

- a) Titulación de la acidez total con álcalis en medio acuoso.
- b) Valoración de la misma acidez con bases orgánicas, en medios acuosos y con indicadores de adsorción para determinar el punto de equivalencias, de acuerdo con las especificaciones de Johnson.
- c) Valoración -según Benesi- de la acidez a intervalos de constante de Hammett variables, también en medios no acuosos y con indicadores de adsorción. La elección adecuada de éstos dentro de la serie propuesta por este autor ha permitido determinar la fuerza relativa y el número de distintos centros ácidos.
- d) Aunque no se han hallado precedentes en tal sentido, se ha estudiado el grado de aplicación de la conductimetría -con hidróxido potásico en solución acuosa- a la valoración de los ortofosfatos de aluminio. Los peldaños existentes en los diagramas respectivos han suministrado datos de gran interés en relación con la fuerza ácida diferencial de los distintos centros activos.

16^a) No obstante la exaltación de la fuerza ácida de los fosfatos de aluminio por la acción dipolar de las moléculas de agua, los valores de acidez que se obtienen de las determinaciones en solución acuosa, han puesto bien de manifiesto la influencia que ejerce en la acidez el método de preparación de los diversos catalizadores y el tratamiento térmico a que han sido sometidos. Los compuestos de mayor fuerza ácida son, en términos generales, los obtenidos por precipitación del material con óxido de etileno; dentro de esta serie, la disminución de la cantidad de reactivo precipitante -catalizador A-, el aumento de la temperatura y del tiempo de calcinación -catalizador E- y supresión del alcohol isopropílico como agente de humidificación del gel -compuestos H- provocan una disminución sensible tanto de la acidez

total de los geles, como del número de centros de diferente fuerza ácida. El tratamiento térmico final de los catalizadores ejerce una influencia de primer orden; la deposición de carbono sobre estos materiales anula prácticamente sus propiedades ácidas.

17^a) La separación de los ortofosfatos por adición de dioxano y posterior concentración a baja temperatura de la masa resultante, conduce a materiales -catalizador D- cuya acidez superficial, de muy escasa entidad, es comparable a la del fosfato de aluminio comercial (compuesto C).

La gelificación del fosfato con hidróxido amónico diluido -a pH 7'9- origina un catalizador -compuesto F- cuya acidez superficial es bastante satisfactoria, comparable a la del catalizador E, precipitado con óxido de etileno y sometido a un tratamiento térmico enérgico.

Por el contrario, la separación del gel con acetona -compuesto de la serie G- proporciona materiales de acidez muy baja, tanto menor cuanto más elevada es su temperatura de calcinación.

18^a) Aunque los valores de acidez obtenidos por el método de Johnson no son coincidentes con los resultantes de la titulación en medio acuoso -se ha hecho referencia ya a la exaltación de la acidez por el efecto dipolar de las moléculas de agua- se conserva la graduación de acidez observada en el caso anterior. En efecto, los catalizadores por separación del gel con óxido de etileno -A, B, B.2, E y H- poseen la acidez total más elevada. A éstos sigue el precipitado con hidróxido amónico a pH controlado -compuesto F- cuya fuerza ácida es asimismo bastante satisfactoria, y, como últimos términos de la serie se hallan los gelificados con dioxano y acetona -catalizadores D y G- y el fosfato de aluminio comercial. Con esta técnica se observa también que la humidificación del compuesto con alcohol isopropílico como etapa previa a la calcinación final, es en extremo secundaria en cuanto a su acidez se refiere: el catalizador H.650,

en el que se ha suprimido dicho tratamiento, posee una acidez comparable a la de los A y B.

Las variaciones observadas entre catalizadores pertenecientes a un mismo grupo, en relación con las titulaciones en álcali acuoso, son imputables a diferentes grados de exaltación de la fuerza ácida debidos a las características propias de los distintos centros activos.

19^a) Los valores de los distintos tipos de acidez determinados por el método de Benesi confirman los resultados obtenidos en las titulaciones en solución acuosa y por el método de Johnson, y, por otra parte, ha permitido obtener una información muy satisfactoria acerca de la influencia que el método de preparación de los compuestos ejerce en la distribución de centros ácidos. Nuevamente se observa que la gelificación con óxido de etileno proporciona los materiales más satisfactorios -compuestos A, B, E y H- respecto a todo grado de acidez. Por otra parte la precipitación con hidróxido amónico -catalizador F- conduce a compuestos especialmente interesantes desde el punto de vista de la catálisis ácida, observándose además que, si las temperaturas medias de calcinación resultan poco adecuadas puesto que originan sustancias con centros activos de escasa fuerza -H.200, H.300 y H.400-, el tratamiento térmico final en condiciones enérgicas conduce a productos -E y H.650- en que aquella es considerable.

En relación con las valoraciones de los compuestos G y H utilizando violeta cristal como indicador es interesante destacar el cambio de color que se observa después del viraje de aquél, si se prosigue la adición de n-butilamina: la coloración violeta característica de su forma básica palidece gradualmente hasta llegar a incolora. Este comportamiento singular del sistema puede deberse a la presencia en el catalizador de centros básicos, de mayor fuerza que la amina valorante, que determina el comportamiento de ésta como ácido.

20^a) La determinación de la acidez superficial de los or tofosfatos de aluminio por métodos conductimétricos ha permitido poner a punto una técnica útil para la valoración de cualquier catalizador de craqueo con independencia de su co lor, textura, etc. La ordenación de los distintos compuestos según estas titulaciones acidimétricas coincide en líneas generales , con las obtenidas mediante aplicación de los métodos precedentes (las discrepancias son del mismo orden y obedecen a las mismas causas que las obtenidas al valorar un mismo catalizador en medio acuoso con indicadores ácido-base). Por cuanto el procedimiento es aplicable no sólo a los materiales marcadamente ácidos obtenidos con óxido de etileno -A, B y H- sino también a los que poseen escasa aci dez -por su método de preparación (catalizadores de la serie G, fosfato de aluminio comercial) o por la presencia de carbono en su superficie (compuestos A.2 y A.5)-, se dispone de una nueva técnica de valoración de sólidos ácidos cuya facilidad de realización permiten considerarla especialmente satisfactoria.

21^a) La determinación de la actividad catalítica de distintos tipos de ortofosfatos de aluminio separados en forma de gel se ha realizado adoptando el procedimiento "CAT-A" convencional y una de sus posibles variantes en microescala. La aplicación de métodos gas-cromatográficos al análisis de productos -en lugar de densitométricos que se describen en el método original- ha hecho aconsejable utilizar p-cimeno en lugar de la carga tipo -un gas-oil normalizado-, porque los productos de craqueo de aquél, propileno y tolueno, son valorables con facilidad por cromatografía en fase gaseosa.

El examen de las cifras obtenidas confirma, en primer lugar, que la actividad de un catalizador -aún dentro de un mismo tipo de definición de este concepto- depende de la técnica experimental utilizada para determinarla: los va lores deducidos en nuestro caso de la aplicación del método "CAT-A" y de las operaciones en microescala difieren nota-

blemente entre sí y no son correlacionables en modo alguno. El término "actividad catalítica" debe adoptarse, por consiguiente, en sentido relativo, con posibilidad de establecer comparaciones sólo entre valores obtenidos mediante aplicación de la misma técnica.

22^a) Aunque los fosfatos de aluminio de superficie específica más elevada son los que poseen asimismo mayor acidez y una distribución de poros más satisfactoria, su comportamiento como catalizadores depende fundamentalmente de la primera: los materiales más porosos -catalizadores de las series A, B, E y H- presentan la máxima actividad. La función que expresa esta dependencia no es, sin embargo, lineal por la influencia que, en el mismo sentido pero en grado diferente, ejerce la acidez del catalizador. La comparación de sustancias especialmente reveladoras -compuestos A, B.2 y E, entre otros- indica, de una parte, que la fuerza ácida -al menos en el dominio en que se encuentran los catalizadores objeto de estudio- ejerce una acción menos acusada que la porosidad y, de otra, que la acidez computable a efectos de craqueo puede no ser la valorada frente a p-dimetilamino azobenceno ($pK = +3.3$) sino la deducible del viraje de otros indicadores.

23^a) El depósito de carbono sobre la superficie del catalizador provoca una fuerte disminución de su actividad hasta hacerla imperceptible -compuestos A.1, A.2 y A.5-; no obstante, la regeneración de dichos materiales por combustión en corriente de aire o de oxígeno, les devuelve la superficie específica, la acidez y la actividad iniciales. Como ejemplos estudiados en detalle, los compuestos B.1 y B.2 muestran después de tres ciclos de craqueo y regeneración unas cifras analíticas cuyas discrepancias con las de partida son del orden del error experimental.

La extensión con que se carboniza la carga sobre el catalizador varía en el mismo sentido que la superficie específica y, por consiguiente, que la actividad de aquél.

24^a) Por último se han comparado los fosfatos de aluminio de actividad media y elevada con la alúmina patrón. La superficie específica de ésta es de $156 \text{ m}^2/\text{g}$ y su actividad catalítica 3'5% en ensayos "CAT-A" y 1'5% en microescala frente a p-cimeno. Estos valores de la actividad son ampliamente superados por todos los fosfatos obtenidos por gelificación con óxido de etileno o hidróxido amónico (el catalizador F tiene superficie específica muy semejante a la de esta alúmina). Por otra parte, en el caso de la alúmina se observa un grado de carbonización de la carga comparativamente más alto.

VII

BIBLIOGRAFIA

A. REFERENCIAS DIRECTAS

1. PINES, H. y CSICSERY, S.M.- Chem. and Ind., 1398
(1961).
2. GURWITSCH, L.- Kolloid. Z., 11, 17 (1912)
3. HERBST, H.- Erdöl und Teer, 2, 265, 411 (1926)
4. KABAYASI, K. y YAMAMOTA, K.- J. Am. Chem. Ind. (Japan),
50, 54 (1927)
5. KEARBY, K.K. (ESSO RESEARCH ENG. CO., LINDEN, N.J.)-
Actes Congr. Intern. Catalyses, 2e, Paris, 2, 2267
(1960)
6. CARMAN, P.C.- Can. J. Research, 26A, 128 (1948)
7. CLYDE, ORR, C. Jr. y DALLAVALLE, J.M.- "Fine Particle
Measurement"- The Macmillan Company- 2^a Ed., 135
(1960).
8. Mc BAIN, J.W. y DUNN, R.C.- J. Colloid Sci., 3, 303
(1948)
9. SMITH, D.E. y Fuzek, J.F.- J. Am. Chem. Soc., 68, 229
(1946)
- HIRST, W. y LANCASTER, J.K.- Research (London), 3, 336
(1950)

- ORR, C., Jr. y BRANKSTON, P.T.- J.Am. Ceram. Soc., 35, 58 (1952)
- ORR, C. Jr.; Blocker, H.G. y CRAIG, SUSAN, L.- J. Metals 6, 657 (1952)
- BRANKSTON, P.T.- Tesis Doctoral, Georgia Institute of Technology. Atlanta (1953)
- SMITH, H.A.; CHADWELL, A.J., Jr. y KIRSLIS, S.S.- J. Phys. Chem., 59, 820 (1955)
10. PANETH, F.- Z. Elektrochem, 28, 113 (1922)
- SMITH, R.N.; GEIGER, C.F. y PIERCE, C.- J. Phys. Chem., 57, 382 (1953)
- ANDERSON, P.J.- Trans. Faraday Soc., 54, 130 (1958)
11. MARC, R.- Z. Physik. Chem., 73, 685 (1910)
- PLESH, P.H. y ROBERTSON, R.H.S.- Nature, 161, 1020 (1948)
- ORR, C., Jr.- "Fine Particle Measurement". The Mac Millan Company, 2^a Ed., 1960, pág. 225
12. MAROM, S.H.; BOBALEK, E.G. y FOK, S.M.- J. Colloid Sci., 11, 21 (1956)
- DACEY, J.R.; Clunie, J.C. y THOMAS, D.G.- Trans. Faraday Soc., 54, 250 (1958)
13. HARKINS, W.D. y JURA, G.- J. Am. Chem. Soc., 66, 1362 (1944)
14. PAYNE, D.- Nature, 172, 261 (1953)
15. KISTLER, S.S.- J. Phys. Chem., 46, 19 (1942)
16. CALVET, E.- J. Chem. Phys., 48, 579 (1951)

- CALVET, E.- Compt. Rend., 232, 964 (1951)
CALVET, E.- Chem. Abstr., 47, 10985 h. (1953)
CALVET, E. y ASTRUC, B.- Chem. Abstr., 47, 10949 i.
(1953)
17. OSTWALD, W.- Z. Physik. Chem., 34, 495 (1900)
ALEXANDER, G.B.- Phys. Chem., 61, 1563 (1957)
18. KURBATOV, J.D.- J. Phys. Chem., 45, 851 (1941)
19. KARAGOUNIS, G.- Helv. Chim. Acta., 36, 282 (1953)
KARAGOUNIS, G.- Chem. Abstr., 48, 1111 a. (1954)
20. EDWARDS, J.D. y MASON, R.B.- Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.,
6, 159 (1934)
MARATHE, B.R. y JOGLEKAR, G.D.- J. Sci. Ind. Research
(India), 16A, 23 (1957)
21. SHEELE, C.W.- Teoría postulada en 1773
22. SAUSSURE, T. (1814)
23. EUCKEN, A.- Verhandl. d. Physik. Ges., 16, 345
(1914)
24. POLANYI, M.- Verhandl. d. Physik. Ges., 18, 55
(1916)
25. LANGMUIR, I.- J. Am. Chem. Soc., 37, 1137 (1915)
LANGMUIR, I.- J. Am. Chem. Soc., 40, 1321 (1918)
26. VOLMER, M.- Z. Physik. Chem., 115, 253 (1925)

27. FOWLER, R.H.- Proc. Cambridge Phil. Soc., 31, 260 (1935)
28. BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H. y TELLER, E.- J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938)
29. BRUNAUER, S.; DEMMING, L.S.; DEMMING, W.E. y TELLER, E.- J. Am. Chem. Soc., 62, 1723 (1940)
30. EMMETT, P.H. y BRUNAUER, S.- J. Am. Chem. Soc., 59, 2682 (1937)
31. EMMETT, P.H.- Catalysis, vol. I, New York; Reinhold Publishing Corp.(1954)
32. BRUNAUER, S.- "The Adsorption of Gases and Vapors. I.- Physical Adsorption- Princenton, New Jersey: Princenton University Press (1943)
33. HÜTTIG, G.F.- Monatsch. Chem. 78, 177 (1948)
34. BARRER, R.M. y FERGUSON, R.R.- Trans. Faraday Soc., 46, 400 (1950)
35. ANDERSON, R.B.- J. Am. Chem. Soc., 68, 686 (1946)
36. COOK, M.A.- J. Am. Chem. Soc., 70, 2925 (1948)
37. PICKETT, G.- J. Am. Chem. Soc., 67, 1958 (1945)
38. KRISHNAMURTI, K.- Research Correspondence, Research (London), 7, Suppl. n°4, S 25 (1954)
39. HILL, T.L.- J. Chem. Phys., 14, 263 (1946)
40. HALASZ, I. y SCHAY, G.- Z. Anorg. u. Allgem. Chem., 287,

242 (1956)

41. HARKINS, W.D. y JURA, G.- J. Chem. Phys., 11, 431 (1943)
HARKINS, W.D. y JURA, G.- J. Am. Chem. Soc., 66, 1366
(1944)
42. JOY, A.S.- Vacuum, 3, 254 (1953)
43. EMMETT, P.H.- Symposium on New Methods for Particle Size
Determination in the subsieve Range, ASTM 95, March 4
(1941)
BUGGE, P.E. y KERLOGUE, R.M.- J. Soc. Chem. Ind. (London)
66, 377 (1947)
44. ANDERSON, R.B. y EMMETT, P.H.- J. Appl. Phys., 19, 367
(1948)
45. BALLOU, E.V. y ROSS, S.J.- J. Phys. Chem., 57, 653 (1953)
46. DALLA VALLE, J.M.; ORR, C., Jr y BLOCKER, H.G.- Final
Rept., Project, 181-189 - Georgia Institute of Techno-
logy Engineering Experiment Station, Atlanta, April 30
(1953)
47. LIPPENS, B.C.- Thesis, Delft University of Technology,
The Netherlands (1961)
MEYS, W.H.- Thesis, Delft University of Technology. The
Netherlands (1961)
DE BOER y COLBS.- J. Catalisys, 1, 1 (1962)
48. GILCHRIST, J.D. y TAYLOR, J.- J. Inst. Fuel, 24, 207
(1951)
49. LUK'YAMOVICH, V.M. y RADUSHKEVICH, L.V.- Doklady Akad

Nauk., S.S.S.R., 91, 585 (1953)

50. BRISCOE, J. y WARREN, B.E.- J. Appl. Phys., 13, 364
(1942)
51. JELLINEK, M.H. y FANKUCHEN, I.- Ind. Eng. Chem., 37,
158 (1945)
52. KRATKY, O y POROD, G.- J. Colloid Sci., 4, 35 (1949)
53. FOURNET, G. y GUINIER, A.- J. Phys. Radium, 11, 516
(1950)
54. LANGE, N.A. - Handbook of Chemistry, Sandusky, Ohio:
Handbook Publishers, Inc., 245 (1949)
55. ANDERSON, J.S.- Z. Physik, Chem. (Leipzig), 88, 191
(1914)
56. RAMSER, J.H. y HILL, P.B.- Ind. Eng. Chem., 50, 117
(1958)
57. SHULL, C.G.- J. Am. Chem. Soc., 70, 1405 (1948)
58. OULTON, T.D.- J. Phys. and Colloid Chem., 52 1206
(1948)
59. BARRETT, E.P.; JOYNER, L.G. y HALENDA, P.P.- J. Am.
Chem. Soc., 73, 373 (1951)
60. WHEELER, A.- Catalysis, vol. II, Emmett, P.H., Ed.,
New York: Reinhold Publishing Corp. (1955)
61. LIPENS, B.C.; LINSSEN, B.G. y DE BOER, J.H.- J.
Catalysis, 3, 32 (1964)

- DE BOER, J.H. y LIPPENS, B.C.- J. Catalysis, 3, 38
(1964)
- LIPPENS, B.C. y DE BOER, J.H.- J. Catalysis, 3, 44
(1964)
- DE BOER, J.H.; LINSSEN, B.G. y VAN DEN HEUVEL, A.- J.
Catalysis, 3, 268 (1964)
- LIPPENS, B.C. y DE BOER, J.H.- J. Catalysis, 4, 319
(1965)
- DE BOER, J.H.; LINSSEN, B.G. y OSINGA, Th. J.- J. Ca-
talysis, 4, 643 (1965)
- DE BOER, J.H.; LINSSEN, B.G.; VAN DER PLAS, Th. y ZON-
DERVAN, G.J.- J. Catalysis, 4, 649 (1965)
- BROEKHOFF, J.C.P. y DE BOER, J.H.- J. Catalysis, 9,
8 (1967)
- BROEKHOFF, J.C.P. y DE BOER, J.H.- J. Catalysis, 9,
15 (1967).
- BROEKHOFF, J.C.P. y DE BOER, J.H.- J. Catalysis, 10,
153 (1968)
- BROEKHOFF, J.C.P. y DE BOER, J.H.- J. Catalysis, 10,
368 (1968)
- BROEKHOFF, J.C.P. y DE BOER, J.H.- J. Catalysis, 10,
377 (1968)
- BROEKHOFF, J.C.P. y DE BOER, J.H.- J. Catalysis, 10,
391 (1968)
- DE BOER, J.H.; LINSSEN, B.G.; BROEKHOFF, J.C.P. y
OSINGA, Th. J.- J. Catalysis, 11, 46 (1968)
62. INNES, W.B.- Anal. Chem., 29, 7, 1069 (1957)
63. LIPPENS, B.C.; LINSSEN, B.G. y DE BOER, J.H.- J. Ca-
talysis, 3, 32 (1964)

64. WHEELER, A.- Presentations at Catalysis Symposia, Gibson Island A.A.A.S. Conferences, June, 1945 and June, 1946;
65. BRUNAUER, S. y EMMETT, P.H.- J. Am. Chem. Soc., 59, 2682 (1937)
BRUNAUER, S; EMMETT, PyTELLER, E.- J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938)
66. PIERCE, C.- J. Phys. Chem., 57, 149 (1953)
67. RIES, H.E., Jr; VAN NORDSTRAND, R.A.; JOHNSON, M.F.L. y BAUERMEISTER, H.O.- J. Am. Chem. Soc., 67, 1242 (1945)
68. DE BOER, J.H. y LIPPENS, B.C.- J. Catalysis, 3, 38 (1969)
69. LINSSEN, B.G., ed.- "Physical and Chemical aspects of Adsorbents and Catalysis". A. Press, pág, 16 (1970)
70. DE BOER, J.H.; LIPPENS, B.C. y LINSSEN, B.G.- Comunicación privada
71. STEGGERDA, J.J.- Thesis, Univ. of Delft, Delft, The Netherlands (1956)
72. SCHMERLING, L.- Ind. Eng. Chem., 45, 1447 (1953)
THOMAS, C.L.; HECKEY, J. y STECKER, G.- Ind. Eng. Chem., 42, 866 (1950)
MILLIKEN, T.H.; MILLS, G.A. y OBLAD, A.G.- Advances in Catalysis, Academic Press, New York, 1951, vol. III pág. 199
GRENSFELDER, B.S.; VOGEL, H.H. y GOOD, G.M.- Ind. Eng.

Chem., 41, 2573 (1949)

GLADROW, E.M.; KREBS, R.W. y KUMBERLIN, C.H.- *Ibíd*,
45, 142 (1953)

73. GAYER, F.H.- *Ind. Eng. Chem.*, 25, 1122 (1933)

74. THOMAS, C.L.- *Ind. Eng. Chem.*, 41, 2564 (1949)

GRENALL, A.- *Ibíd*, 41, 1485 (1949)

WEBB, N.A.- *Ibíd*, 49, 267 (1957)

THOMAS, C.L.; JICKEY, J. y STECKER, G.- *Ibíd*, 42,
867 (1950)

GUTIERREZ RIOS, E. y MATA, A.- *An. Real Soc. Esp.*,
Fís. y Quím., 56 B, 869 (1960)

75. OBLAD, A.G.- *Advances in Catalysis*, Academic Press,
New York, 1951, vol. III, pág. 208

76. PLANK, C.J.- *Anal. Chem.*, 24, 1304 (1954)

MAEHL, K.A.- *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 12, 24
(1940)

77. MILLIKEN, T.H.; MILLS, G.A. y OBLAD, A.G.- *Disc. Faraday Soc.*, 8, 279 (1950)

78. BENESI, H.A.- *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5490 (1956).
Ibíd- 61, 970 (1953)

JOHNSON, O.- *J. Phys. Chem.*, 59, 823 (1955)

WALLING, C.H.- *J. Phys. Chem.*, 72, 1164

79. TAMELE, M.W.- *Disc. Faraday Soc.*, 8, 270 (1950)

TRAMBOUSE, Y.- *Compt. Rend.*, 233, 648 (1951)

HALTORI, H. y SHIBA, R.- *J. Catalysis*, 12, 111 (1968)

- HIRSCHLER, A.E.- J. Catalysis, 6, 1 (1966)
80. YAKERSON, V.I.; FALER, L.I.; DANYUSHEVSKI, V.Y. y RUBISTEIN, A.M.- Izvest, Akad. Nauk, S.S.S.R. Ser. Khim., 19, 26 (1969)
81. BANDA, J.F.G. y HERMANA, E.- Anales Real Soc. Esp. Fis. y Quím., 59, 13 (1963)
82. YAKERSON, V.I.; FALER, L.I.; DANYUSHEVSKII, V.Ya. y RUBINSTEIN, A.M.- Izvest. Akad. Nauk., S.S.S.R. Ser. Khim. 19, 26 (1969)
- HALTORI, H. y SHIBA, R.- J. Catalysis, 12, 111 (1968)
- RION, A.; GRADSZTAJN, S.; CONRAD, J.; DOURNET, J.B.; COURDERC, P. y PAPIER, E.- Comp. Rend., 268, 297 (1968)
- HUGHES, T.R.; White, H.M. y WHITE, R.J.- J. Catalysis, 13, 58 (1969)
- TYLER, A.J.; HAMBLETON, F.N. y HOCKEY, J.A.- J. Catalysis, 18, 35 (1969)
- FILIMO NOV, V.N.; IOPATIN, Yu. N. y SUKOV, D.A.- Kinetika y Kataliz., 10, 458 (1969)
- CHUIKO, A.A.; CHUIKO, V.A.; TERTYKH, V.A.; CHUIKO, E.A. y NEIMARK, I.E.- Doklady Akad. Nauk., S.S.S.R., 186, 385 (1969) (Phys. Chem. Sect.)
- ELEY, D.D.; MORAN, D.M. y ROCHESTER, C.H.- Trans. Faraday Soc., 64, 2168 (1968)
- CANNIGS, F.R.- J. Phys. Chem., 72, 4691 (1968)
83. WARD, J.W. y HANSFORD, R.C.- J. Catalysis, 13, 154 (1969)
- HOPKINS, P.D.- J. Catalysis, 12, 325 (1968)

- FUHRMANN, H.- Z. Anorg. Chem., 355, 242 (1968)
84. PLANK, C.J.- Anal. Chem., 24, 1304 (1954)
STONE, R.L. y RASE, H.- Ibid., 29, 1273 (1957)
MILLS, G.A.; BOEDECKER, E.R. y OBLAD, A.G.- J. Am. Chem. Soc., 72, 1554 (1950)
85. JOHNSON, O.; -J. Phys. Chem., 59, 827 (1955)
86. HAMMETT, J.P. y PAUL, M.A.- J. Am. Chem. Soc., 56, 827 (1934)
HAMMETT, J.P. y DEYRUP.- J. Phys. Chem., 54, 2721 (1932)
87. ALBEROLA, A. y MARINAS, J.M.- Anales Real Soc. E. Fis. y Quím., 65, 1001 (1969)
ALBEROLA, A. y MARINAS, J.M.- Anales Real Soc. Esp. Fis. y Quím., 65, 1007 (1969)
88. ALBEROLA, A. y MARINAS, J.M.- Observaciones no publicadas.
89. MULLER, J.; PONR, V. y ROGNER, A.- J. Catalysis, 4, 326 (1968)
90. MOSS, R.L. y Thomas, T.H.- J. Catalysis, 8, 162 (1967)
91. OSTWALD, W.- J. Prakt. Chem., 28, 449 (1883)
92. GINER, J. y RISSMANN, E.- J. Catalysis, 2, 115 (1967)
93. HABER, F. y GREENWOOD, F.C.- Z. Elektr., 21, 251 (1915)

94. REMY, H.- Z. Anorg. Allgen. Chem., 149, 283 (1926)
95. VALLEY, G.- Compt. Rend., 185, 538 (1927)
96. Dolch, M.- Z. Elektr., 39, 602 (1933)
97. REGINSKY, S. y SCHULTZ, E.- Ukranian Khem. Zhur., 3,
174 (1928)
98. SHEUMAN, W.W. y RESCORLA, A.R.- Oil Gas J., 46, 28,
231 (1947)
99. DOWDEN, D.A.- Endeavour, mayo 1965 (69-73). Ed. espa-
ñola.
100. MILLS, I.W.- Oil Gas J., 46, 28, 237 (1947)
101. MATSUMOTO, H.; YASNI, K.; MORITO, Y.- J. Catalysis, 1,
62 (1968)
- LANEWALA, M.A. y BOLTON, A.P.- J. Org. Chem., 34, 3107
(1969)
102. ALEXANDER, J.; SHIMP, H.G.- Natl. Petroleum News, 36,
31, R 537 (1944)
103. SHANKLANDS, R.V. y SCHMITKONS, G.E.- Proc. Am. Petroleum
Inst., 27, III, 57 (1947)
- RENTERIA, E.- Revista Real Acad. Ciencias (Madrid) 1961
104. BENESI, H.A.- J. Catalysis, 8, 368 (1967)
105. SHAO, E. y MCININCH, E.- J. Catalysis, 3, 229 (1964)
106. COUDURIÉS, M.; MATHIEU, M; PRETTRE, M; IMELIK, B. y
DEGEORGES, M.E.- Bull. Soc. Chim. France, 1821 (1968)

107. BAKARDJIEW, I.; SCHNABEL, K.H. y WENCKE, K.- Z. Phys. Chem. (Leipzig) 239 (1969) -65-

108. HILDEBRANDT, R.A. y HERTA, S.- J. Catalysis, 12, 61 (1968)

109. MIURA, M.; KUBOTA, Y; IWAKI, T; TAKIMOTO y MURAOKA, Y.- Bull. Chem. Japan, 42, 1476 (1969)

110. DONALD HOPKINS, P.- J. Catalysis, 12, 325 (1968)

111. WARD, J.W. y HANSFORD, R.C.- J. Catalysis, 13, 154 (1969)

112. COVINI, R.; FATTORE, V. y GIORDANO, N.- J. Catalysis, 9, 315 (1967)

B. PUBLICACIONES CONSULTADAS A LAS QUE NO SE ALUDE DE MODO EXPLICITO.

a) Parte general: Catálisis heterogénea y adsorción

BUTT, B.J.- J. Catalysis, 4, 685 (1965)

ROBERT, L.- Feature, Ang. 22 (1969)

JOHN R. VAN WAZER.- Bull. Soc. Chim. France, 1525 (1968)

LANGE, K.R.- Chem. and Ind., 1273 (1969)

BLOURI, B.; ARBAB ZADEH, J y RUMPF, P.- Comp. Rend., 267, C 170 (1968)

WEISANG, A. y ENGELHARD, P.A.- Bull. Soc. Chim. Fr., 1811 (1968)

AMENOMIYA, Y.- J. Catalysis, 12, 410 (1968)

LESPINASE, B.- Compt. Rend., 267, C, 1268 (1968)

TRIVININ, H. y BONNETAN, L.- Compt. Rend. 268, C, 564
(1969)

THOMAS, C.L. y BARMBY, D.S.- J. Catalysis, 12, 341
(1968)

MASSARDIER, J.; NACCACHE, C.; DALMAI, Cr. y IMELIK, B.-
Compt. Rend., 268, C, 1642 (1969)

b) Superficie específica; Areas superficiales

MORELAND, A.K. y ROGERS, R.B.- Separation Sci., 3, 107
(1968)

MEDENA, J. y HONTMAN, J.P.W.- Analyt. Chem., 41, 209
(1969)

NICOLAON, G.A. y TEICHNER, S.J.- J. Chim. Phys., 66,
127 (1969)

HENSON, T.L. y HUNTER, W.Cr.- J. Catalysis, 14, 197
(1969)

VOET, A.- J. Colloid. Interface Sci., 30, 264 (1969)

SUSIE, M.V.; VUCELIE, D.R.; PAUSAK, S.V.; KARAVLIC, D.
B. y MILAKOVIC, V.- J. Phys. Chem., 73, 1975 (1969)

MORTERRA, C. y LOW, J.D.- J. Phys. Chem., 78, 2, 327
(1969)

HEDEMA, J. y COMPAGNER, A.- J. Catalysis, 8, 120 (1967)

c) Forma, tamaño y distribución de poros

JOHNSON, M.F.L. y MOOI, J.- J. Catalysis, 10, 342 (1968)

BRUNAUER, S. y MIKHAIL, R.S.- J. Colloid Interface Sci.,
29, 485 (1969)

SPRINGER, C.; MAJOR, C.J. y KAMMERMEYER, K.- J. Chem. and
Eng. Data, 14, 78 (1969)

BLIZNAKOV, G.- J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 16, 195 (1968)

RION, A.; GRADSZTAJN, S.; COUNARD, J.; DOURNET, J.B.;
COURDERC, P. y PAPIRER, E.- Compt. Rend., 268 C, 297 (1969)

BERING, B.P.; ZUKOVSKAJA, E.G.; RACHMUKOV, B.C. y SER-
PINSKI, V.V.- Z. Chem., 9, 13 (1969)

BAMBRICK, W.E. y GEORGHEGAN, J.T.- Analyt. Chem., 41,
1516 (1969)

CHERTON, V.M. y NEIMARK, E.- Ukrain. Khim. Zhur., 35,
499 (1969)

FARRAILOLO, C.; REVERBERI, A. y BERUTO, D.- Am. Chim.,
59, 638 (1969)

KONDO, S. y MUROYA, M.- Bull. Chem. Soc., Japan, 42,
1165 (1969)

TARTARELLI, R.; MORELLI, F.; GIORGINI, M. y LUCHESI, A.-
Istituto di Chimica Industriale e Applicata, 1967, Dicem-
bre, Ital.

TARTARELLI, R. y Cbs.- Consiglio Nazionale delle Richer-
che. Roma, 1967, Ital.

MORELLI, F.; CAMPOVANI, M. y TARTARELLI, R.- "Chim. e
Ind.". 1073 (oct. 1966) año 48.

TARTARELLI, R. y MORELLI, F.- Chim. e Ind.- 745 (Luglio
1967) anno 49.

CAGIANELLI, S.; Morelli, F. y TARTARELLI, R.- Ingegnere
Chimico Italiano, 147 (Settembre, 1967), anno 3

TARTARELLI, R.- Chim. e Ind., 723 (Luglio 1966), anno 48

ANDERSON, R.B.- J. Catalysis, 3, 50 (1964)

EMIG, G. y HOFMANN, H.- J. Catalysis, 10, 303 (1968)

VISWANATHAN, B. y SASTRI, M.V.C.- J. Catalysis, 8, 312
(1967)

MEDEMA, J. y HOUTMAN, J.P.W.- J. Catalysis, 8, 283 (1967)

d) Acidez

HIRCHSLER, A.E.- J. Catalysis, 2, 428 (1963)

HOFFMAN METZLER LECHEV.- Ber, 43, 2629 (1910)

SHIRASAKI, T. y Cbs.- J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 153 (1968)

MERLIN, J.C. y PORTHAULT, M.- Bull. Soc. Chim. Fr., 1677 (1968)

e) Actividad

SOKOL'SKAYA, A.M.- Kinetika i Kataliz., 10, 625 (1969)

SHIRASAKY .- J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 153 (1968)

TANABE, K.; YAMAGUCHI, T. y TAKESHITA, S.- J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 16, 425 (1968)

TAKEUCHI, T. y Tezuka. Y.- J. Catalysis, 14, 193 (1969)

SCHACHNER, H.; BOLLMANN, W. y BAUMBERGER, B.- J. Appl. Chem., 19, 68 (1969)